

**Über die langwellige Hauptabsorption
und die Ermittlung der Bildungskonstanten
von Donator-Acceptor-Komplexen
hochkonjugierter Polyensysteme
mit FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren.**

VON

ALFRED FLATH

1961

Über die langwellige Hauptabsorption
und die Ermittlung der Bildungskonstanten
von Donator-Acceptor-Komplexen hochkonjugierter
Polyensysteme mit FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilian-Universität
zu München

vorgelegt
von
Alfred FLATH
aus
München

Dezember 1961



1. Berichterstatter: Professor Dr. W.KRAUSS
2. Berichterstatter: Professor Dr. G.-M.SCHWAB

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1962

MEINEN LIEBEN ELTERN

Die vorliegende Arbeit wurde mit einer einjährigen Unterbrechung infolge meiner Tätigkeit bei der Deutschen SHELL AG in der Zeit vom Januar 1958 bis November 1961 im Chemischen Laboratorium des Institutes für Physiologie und Ernährung der Tiere der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Walther KRAUSS,
danke ich für die Überlassung des Themas und für seine hilfsbereite Unterstützung, sowie für jederzeit erteilte Ratschläge und Anregungen.

Herrn Professor Dr. Georg-Maria SCHWAB,
Vorstand des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität München, möchte ich ebenfalls für seine freundliche Unterstützung meinen Dank aussprechen.

Dem Direktor des Instituts für Physiologie und Ernährung der Tiere der Universität München,

Herrn Professor Dr. Dr. Johannes BRÜGGEMANN
danke ich für die großzügige Überlassung von Instituts-
mitteln.

Die Arbeit wurde mit einer Sachbeihilfe aus den Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I) Einleitung	1
II) Ergebnisse und Diskussion	10
A) Reinspektren	10
1) Die Diphenylpolyene	18
2) Die Phenylpolyenalazine	30
3) Die Furylpolyenalazine	43
B) Komplexspektren	50
1) Die Diphenylpolyene	50
2) Das Vitamin A - Acetat	75
3) Die Phenylpolyenalazine	81
4) Die Furylpolyenalazine	101
C) Bildungsgleichgewichte	114
1) Die Diphenylpolyene	124
2) Das Vitamin A - Acetat	134
3) Die Phenylpolyenalazine	134
4) Die Furylpolyenalazine	149
5) Die Phenylpolyenaldehyde	157
6) Die $\log K_B^C$ -Werte als Funktion der Frequenz der Reinbanden	160
III) Experimentelles	163
A) Darstellung der Präparate	163
1) Die symmetr. Diphenylpolyene	163
2) Die symmetr. Phenylpolyenalazine	167
3) Die symmetr. Furylpolyenalazine	168
B) Lösungsmittel	168
C) Reagentien	170
1) Das $SbCl_5$ -Reagens	171
2) Das $SbCl_5 + CH_3COCl$ -Reagens	171
3) Das BF_3 -Reagens	172
4) Das $SbCl_3$ -Reagens	172
D) Allgemeine Meßmethodik	172

II.

	Seite
IV) Anhang	176
Der Kokatalysator	176
V) Zusammenfassung	195
VI) Literaturverzeichnis	201

I) E I N L E I T U N G

Die Verschiedenartigkeit der Komplextypen innerhalb der grossen Verbindungsklasse der Molekülkomplexe beruht auf der Unterschiedlichkeit des Aufbaues sowie der Art und der Stärke der Bindung zwischen den einzelnen Komponenten.

In die Kategorie derjenigen Komplexe, deren Bildung schon durch zwischenmolekulare Wechselwirkungskräfte erfolgt, können beispielsweise die Solvate, insbesondere die "Wasserstoffbrückenbindungskomplexe" eingereiht werden (1)(2)(3). Auf Wasserstoffbrückenbindung darf auch die Tatsache zurückgeführt werden, daß die Löslichkeit von Aldehyden, Ketonen, Äthern, Nitrilen, Azinen und ähnlichen organischen Verbindungen mit Heterogruppen in CHCl₃ sehr viel größer ist als in CCl₄ (4)(5)(6).

Findet ein Elektronenübergang von einem organischen Molekül mit geringerer Ionisierungsenergie auf ein Molekül mit höherer Elektronenaffinität statt, so entstehen die sog. Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe (7)(55)(56). Diese können je nach ihrer Bindungsstärke (Anm. 1), ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften in zwei Hauptklassen eingeteilt werden:

- 1) in die charge-transfer-Komplexe und die π -Komplexe
- 2) in die σ -Komplexe (Anm. 2)

Die thermodynamische Stabilität der Komplexe ist umso größer, je kleiner die Ionisierungsenergie des Donators und je größer die Elektronenaffinität des Acceptors ist (38). Die σ -Komplexe sind, da sie durch Einwirkung starker LEWIS-säuren entstehen, thermodynamisch wesentlich stabiler als die π -Komplexe.

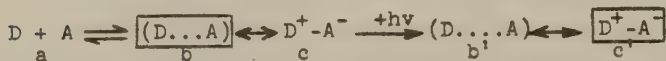
Anm. 1: Der Bindungstyp ist in besonderem Maße abhängig von der Größe des Ionisierungspotentials des Donators und von der Acceptorstärke des Elektronenacceptors.

Anm. 2: Die σ -Komplexe können nochmals unterteilt werden

- a) in Komplexe, bei denen das Elektronenpaar getrennt wird, indem ein Elektron auf den Acceptor übergeht
- b) in Komplexe, bei denen nur eine stärkere Verschiebung des Elektronenpaares in Richtung zum Acceptor hin erfolgt.

Zwischen diesen beiden Typen existiert aber wohl ein kontinuierlicher Übergang.

Bildung und Struktur des durch Lichteinwirkung entstehenden charge-transfer-Komplexes können nach MULLIKEN (8)(9)(10)(11), wie folgt, angenommen werden:



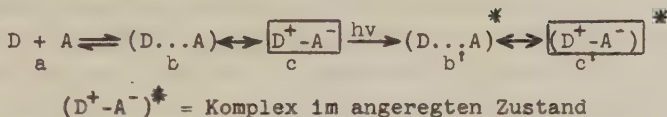
D = Elektronendonator

A = Elektronenacceptor

Der Grundzustand des Komplexes wird durch die Formeln b und c symbolisiert, zwischen diesen beiden Strukturen existiert eine Komplexmesomerie (8)(12). Im Grundzustand des charge-transfer-Komplexes ist jedoch die Struktur b vorherrschend (no bonding structure), sie entspricht einem Zustand, in welchem nur Dispersionskräfte zwischen den einzelnen Komponenten wirksam werden. (Auf die sonst übliche Angabe der Wellenfunktionen verzichten wir, da wir im folgenden nicht mit ihnen rechnen werden). Die Struktur c charakterisiert einen Zustand, der erreicht wird durch einen Elektronensprung aus dem obersten besetzten Molekularterm des Donators in den ersten unbesetzten Term des Acceptors. Hierbei bildet sich eine kovalenzartige, bzw. semipolare Bindung zwischen Donator und Acceptor aus. Diese Struktur ist im Grundzustand des charge-transfer-Komplexes zu energiereich, sie wird erst unter Einstrahlung von Licht einer bestimmten Frequenz (charge-transfer-Frequenz) realisiert und überwiegt im angeregten Zustand sehr stark (13). Komplexe dieser Art sind beispielsweise die von BRIEGLEB und CZEKALLA untersuchten Molekülkomplexe des 1,3,5-Trinitrobenzols mit methylierten Benzolen (14), kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen (15) und mit den Diphenylpolyenen (16) sowie die von BENESI, HILDEBRAND und MC CONNELL untersuchten J_2 -Komplexe mit Aromaten (18)(19).

Die 6-Komplexe unterscheiden sich von den charge-transfer-Komplexen und den π -Komplexen dadurch, daß ein Elektronenübergang (charge-transfer) vom Donator zum Acceptor und die Ausbildung einer kovalenten bzw. semipolaren Bindung schon

im Grundzustand des Komplexes erfolgt:



Daher ist die Anteiligkeit der Struktur c am Grundzustand ausserordentlich groß. Unter extremen Bedingungen bilden sich auch Radikationen, $D: + A \rightleftharpoons (D\bullet)^+(A\bullet)^-$, deren Zusammenhalt im Komplex auf elektrostatischen Kräften beruht (39)(40)(41)(42). Sie sind paramagnetisch und besitzen als starke Elektrolyte ebenso wie die nichtradikalischen Ionenpaarkomplexe die Eigenschaft der elektrischen Leitfähigkeit. Die thermodynamische Stabilität der σ^- -Komplexe, die unter der Einwirkung stark elektrophiler Acceptoren, z.B. FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren entstehen, ist beträchtlich.

Im folgenden seien einige charakteristische Eigenschaften und Effekte beider Komplexarten erwähnt, die zu ihrer Unterscheidung dienen.

1) Das Absorptionsspektrum des charge-transfer-Komplexes besteht aus den Reinbanden der beiden Komponenten und der langwellig verschobenen charge-transfer-Bande. Für die Frequenz dieser Bande gilt näherungsweise: $h\nu = I_{D_0} - E_A - W_{DA}$ (I_{D_0} = Ionisierungsenergie des Donators, E_A = Elektronenaffinität des Acceptors, W_{DA} = Anziehungswchselwirkung zwischen D und A) d.h. je größer die Komplexstabilität ist, desto langwelliger verschoben liegt die C-T-Bande (54)(59). Die Intensität der Reinbanden ändert sich infolge der Komplexbildung kaum, im Gleichgewichtsbereich ist deshalb kein isosbestischer Punkt vorhanden. Die Oszillatorenstärke einer solchen Komplexbande ist relativ gering und nicht proportional der Anzahl der π -Elektronen des Donators.

Die Dipolmomente (20)(21)(22)(23)(24) im Grundzustand sind ebenso wie die Bildungsenthalpien der Komplexe klein. Die intramolekularen Bindungsabstände und die Valenzwinkel der Komponenten sind praktisch genauso groß wie bei den Molekülen der reinen Verbindungen (25)(26). Der Molekülabstand zwischen

Donator und Acceptor ist verhältnismäßig groß, d.h. er ist größer als die kovalenten Bindungsabstände. IR-spektroskopische Untersuchungen durch KAINER (27), OTTING (27) und KROSS (28) führten zu dem Ergebnis, daß die Molekülstruktur der beiden Komponenten sich bei der Komplexbildung fast nicht ändert und auch keine neue, einem Ladungsübertragungskomplex entsprechende Bande auftritt. Aus diesen Befunden geht deutlich hervor, daß im Grundzustand des charge-transfer-Komplexes der Anteil der unpolaren Struktur b sehr bedeutend sein muß.

2) Die σ -artigen Komplexe, die durch eine weitgehende Elektronenübertragung vom Donator auf den Acceptor schon im Grundzustand gebildet werden, zeigen eine gegenüber der Reinbande des Donators langwellig verschobene Hauptabsorptionsbande (besonders, wenn es sich um ein konjugiertes π -Bindungssystem handelt), die einem Elektronensprung vom obersten besetzten Energieterm $N/2$ in den ersten unbesetzten Energieterm $N/2+1$ entspricht. Die Stärke des bathochromen Effektes ist abhängig vom Grade der Polarisierung des Donatormoleküls, welche durch die Komplexbildung mit starken LEWIS-Säuren bewirkt werden kann (29)(30)(31)(32)(33). Die Intensität der Komplexbanden ist eine lineare Funktion der Anzahl der Oszillatoren des Donators und daher größer als die Intensität der charge-transfer-Banden.

Im Gleichgewichtsbereich sind sowohl die Bande des reinen Donators als auch die Bande des Komplexes anteilig nebeneinander vorhanden, ihre Intensität entspricht aber den jeweiligen im Gleichgewichtszustand sich einstellenden Konzentrationen. Bei vollständiger Überführung des Donators in seinen Komplex verschwindet also die ursprüngliche Donatorbande vollständig. Das Spektrum besteht jetzt aus der reinen Komplexbande. Die einzelnen Gleichgewichtsspektren schneiden sich in dem sog. isosbestischen Punkt.

Auch auf UR-spektrographischem Wege konnte die Bildung von σ -Komplexen bei Einwirkung von Metallhalogeniden auf organische Donatoren durch die Arbeiten von TERENIN (34), SUSZ (35)(36)(37), HERRSCHMANN (35) und GROSSMAN (65) sowie durch

unveröffentlichte Untersuchungen von KRAUSS und Mitarb. nachgewiesen werden. Es zeigen sich charakteristische Verschiebungen von Valenzschwingungsbanden bestimmter funktioneller Gruppen, an denen eine Acceptoraddition erfolgt. Sehr eingehend untersuchte man die Änderungen der C=O -Schwingungsfrequenz von Aldehyden, Ketonen und Säurechloriden (34)(35)(36)(37) sowie der -NO_2 -Schwingungsfrequenz von Nitrobenzol (65). Die relative Bandenverschiebung z.B. der C=O-Frequenz ist bei gegebenem Donator durch die Stärke des Acceptors bestimmt. Bei konstantem Acceptor und Variation des Donators ist die relative Verschiebung der C=O-Valenzschwingung umso größer, je geringer das Ionisierungspotential des Donators ist.

Die Donator-Acceptor-Komplexe organischer Substanzen, die dem σ' -Typus angehören, besitzen sowohl wissenschaftlich als auch technisch ein in verschiedener Hinsicht beträchtliches Interesse. So nimmt man z.B. für die elektrophilen aromatischen Substitutionen einen Reaktionsverlauf über die Stufe eines im Primärschritt gebildeten π -Komplexes an. Dieser wandelt sich in einen σ -Komplex um, der die eigentliche stabile Zwischenstufe der Reaktion darstellt. Die σ -Komplexe mit FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren treten als intermediäre Stufen zahlreicher katalytischer Reaktionen (64), besonders auch der Io-nenkettenspolymerisation, auf (57)(58)(66). Die experimentelle Bestimmung und exakte Definition des σ -Komplezzustandes ist von großer Bedeutung für das Studium der Kinetik dieser Reaktionen. Seit mehreren Jahren werden von KRAUSS und Mitarb. (43)(44)(45)(46)(47)(48)(49)(50)(51)(52)(53) systematische Untersuchungen zur Auffindung von Charakteristik und Gesetzmäßigkeit der Komplexbildungsreaktionen von Polyenverbindungen mit und ohne funktionelle Gruppen in Gegenwart von Metallhalogeniden, metallorganischen Verbindungen und kokatalytisch wirksamen Substanzen durch Messungen im UV-, im sichtbaren und im UR-Spektralbereich durchgeführt. Folgende Probleme unterzog man hierbei einer exakten Analyse:

1) Die langwellige Hauptabsorption derartiger Komplexe sowie die damit zusammenhängenden Fragen der Donator- und der Acceptorstärke, des Bindungszustandes und der π -Elektronen-

struktur der betreffenden Komplexe.

2) Die Valenzschwingungsbanden gewisser funktioneller Gruppen und deren Verschiebung infolge einer Acceptoraddition.

3) Die Bildungsgleichgewichte für die Komplexbildungsreaktionen und die thermodynamische Stabilität der gebildeten Komplexe.

4) Die Kinetik der Komplexbildungsreaktionen, insbesondere die Geschwindigkeit der Primärreaktionen der Donatoren mit den FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren.

Aus den bisherigen Arbeiten konnte ein umfangreiches experimentelles und theoretisch ausgewertetes Ergebnismaterial über die spektrophotometrische Begründung der Komplexbildungsreaktionen nachstehend aufgeführter - als Donator fungierender - langkettiger Polyenverbindungen gewonnen werden:

Phenylpolyenaldehyde, Methylpolyenaldehyde, Furylpolyenaldehyde, Dimethylaminophenylpolyenaldehyde, Phenylpolyenketone, Dimethylaminophenylpolyenketone und Furylpolyenketone. Die Anzahl der Doppelbindungen variierte man zwischen 0 und 8.

Auch verschiedene andere Autoren (20)(60)(61)(62)(63) berichten über präparative Darstellungen, über die Kinetik der Bildungsreaktionen und über die physikalischen Eigenschaften organischer σ -ähnlicher Komplexe mit FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren. So stellten z.B. LOMBARD und STEPHAN (67) BF_3 -Komplexe mit aromatischen Aldehyden und Ketonen dar, BROWN (68)(69), JENSEN (68)(69) und MARINO (69) untersuchten die Kinetik der FRIEDEL-CRAFTS-Benzoylierung von Aromaten, jedoch nicht die eigentliche Primärreaktion. Die Annahme, daß die Bindung zwischen den organischen Donatoren und den FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren im Grundzustand der Adduktkomplexe semipolaren Charakter besitzt, wird in vielen Arbeiten bestätigt. PADHYE und PATEL (70) haben beispielsweise die Absorptionsspektren der Komplexverbindungen des Pyridins und der Picoline mit BF_3 in der Gasphase vermessen. In der Diskussion über die Zuordnung der Komplexbanden halten die Autoren die Bildung einer charge-transfer-Bande ebenso wie den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang für unwahrscheinlich, den $\pi - \pi^*$ -Übergang

für den wahrscheinlichsten. Dies würde bedeuten, daß zwischen Donator und Acceptor eine kovalenzähnliche Bindung vorhanden ist.

Es möge in diesem Zusammenhang besonders auf den allmählichen, steten Übergang vom reinen charge-transfer-Komplex zum reinen σ -Komplex und auf die Rolle, welche das dielektrische Verhalten des Lösungsmittels für die Komplexbildungsreaktion und den Charakter des Komplexes spielt, hingewiesen sein (61)(171). Eine hohe Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels führt unter gewissen Voraussetzungen zu einer stärkeren Polarisierung der Komplexpartner, so daß die semipolare Grenzstruktur zu einem wesentlich höheren Grad am Grundzustand des Komplexes anteilig wird. Somit erfolgt auch eine Änderung des Bindungscharakters in Richtung zum σ -Komplextypus. Von der DK des Lösungsmittels ist es eventuell auch abhängig, ob gewisse Folgereaktionen, die für ihren Ablauf einen ganz bestimmten Grad an Polarität des Übergangszustandes benötigen, überhaupt realisierbar sind. Für die Reaktionen der FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren mit den als Kokatalysator fungierenden Säurechloriden und Protonensäuren wird in schwach polaren Lösungsmitteln die Bildung der Addukte $RX \rightarrow A$ (z.B. $CH_3COCl \rightarrow SbCl_5$), in stark polaren Lösungsmitteln die Ionenkomplexe $(R)^+(AX)^-$ (z.B. $(CH_3CO)^+(SbCl_6)^-$) angenommen. Dies konnte von SUSZ (37), WUHRMANN (37) und COOK (73) am Beispiel der Komplexe des Acetylfluorides, des Acetylchlorides und des Mesitylchlorides mit $AlCl_3$ und BF_3 durch UR-Untersuchungen bewiesen werden. Bei Verwendung des stark polaren Nitrobenzols als Lösungsmittel für die betreffenden Komplexe fanden sie neue intensive, kürzerwellig verschobene Banden, die einem Mesitylium - bzw. Acetyliumkation und einem BF_4^- - bzw. $AlCl_4^-$ -Anion zuzuordnen sind. Dieser Untersuchungsbefund konnte neuerdings auch von PESTEMER (169) bestätigt werden. In schwach polaren Lösungsmitteln wie $CHCl_3$ tritt an Stelle der normalen Carbonyl-Schwingungsfrequenz eine niederfrequenten Bande auf, die einem semipolaren Addukt-komplex entspricht. Die Bildung dieses Adduktes hielt auch PFEIFFER (74) für sehr wahrscheinlich, während MEERWEIN (75) die Existenz eines

heteropolaren Ionenkomplexes forderte. Die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen also die Richtigkeit beider Anschauungen unter der Voraussetzung, daß die Polarität des Lösungsmittels Berücksichtigung findet.

In seiner reinsten Form liegt der σ^- -Komplex dann vor, wenn sich ein heteropolarer Ionenkomplex (72) aus einem Donator, einem FRIEDEL-CRAFTS-Katalysator und einem "Kokatalysator" gemäß $D + A + RX = (DR)^+(AX)^-$ bildet (z.B. $D+HF+BF_3 = (DH)^+(BF_4)^-$ oder $D + CH_3COCl + AlCl_3 = (D-CH_3CO)^+(AlCl_4)^-$) (71).

Oftmals ist die Existenz von Ionenkomplexen schon in Lösungsmitteln mit kleiner DK möglich. Stark polare Lösungsmittel beeinflussen, da das Donatormolekül bereits die höchste Stufe der Polarisierung erreicht hat, in einem solchen Fall den Charakter des Komplexes nur in geringfügiger Weise. Auch verändert sich die Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Komplexes mit wachsender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels praktisch nicht. Dipolkomplexe zwischen Polyen-Kohlenwasserstoffen und FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren können je nach Konstitution des Donators einen fast ebenso hohen Grad an Polarität bzw. σ^- -artigem Charakter besitzen wie die bei zusätzlicher Einwirkung eines Kokatalysators entstehenden Ionenkomplexe. Ein derartiges Verhalten zeigten beispielsweise die Diphenylpolyene. Die semipolaren Adduktkomplexe dieser Verbindungen mit $SbCl_5$ sowie die Ionenpaarkomplexe mit $SbCl_5 + CH_3COCl$ unterscheiden sich voneinander weder in den Absorptionswellenlängen noch in den Bandenintensitäten noch in den PK_D -Werten für die Komplexbildungsreaktionen. Die Ursache hierfür kann in der für die Adduktbildung erforderlichen Umwandlung einer π -Bindung des konjugierten Systems in eine kovalente Bindung gesehen werden (Aufrichtung einer $C=C$ -Doppelbindung). Hierbei wird im Diphenylpolyenmolekül eine volle positive Ladung ausgebildet, die sich in Form einer Ladungsresonanz über das ganze Donatormolekül verteilt. Eine höhere Stufe der Polarisierung ist auch bei zusätzlicher Anwendung von CH_3COCl oder HF und Bildung eines heteropolaren σ^- -Komplexes kaum möglich.

Die vorliegende Arbeit fügt sich in ihrer Thematik in den

Rahmen des bereits erwähnten von KRAUSS und Mitarbb. behandelten Arbeitsgebietes ein. Es sollte 1.) das spektrographische Verhalten (im sichtbaren Bereich) der symmetrischen Diphenylpolyene, der sym-Phenylpolyenalazine, der sym-Furylpolyenalazine, des Vitamin A-Acetats, des Phenylheptatrienals und des Phenylundekapentaenals sowohl im Reinzustand als auch im Komplexzustand untersucht und gedeutet werden, es sollte 2.) eine Vermessung von Gleichgewichtsspektren zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten durchgeführt werden. Als Elektronenacceptoren verwendeten wir SbCl_5 , BF_3 , SbCl_3 und SbCl_5 zusammen mit dem als "Kokatalysator" wirksamen CH_3COCl . Wegen seines sehr guten Lösungsvermögens und seiner Indifferenz gegenüber den organischen Donatoren und den anorganischen Acceptoren benützten wir für sämtliche UV-spektrographisch zu vermessenden Komplexbildungsreaktionen das Methylenchlorid als Lösungsmittel. Zur Entfernung von geringsten Spuren Feuchtigkeit und "kokatalytisch" wirkender Substanzen mußte dieses einem besonderen Reinigungsverfahren unterzogen werden.

Für die Deutung der Unterschiede im spektralen Verhalten der untersuchten vinylogenen Reihen sowie für die Erörterung der gesetzmäßigen Beziehungen zwischen den π -Elektronenstrukturen der Donatoren im Rein- und im Komplexzustand und der Lage, der Gestalt und der Intensität der Banden der Absorptionsspektren konnte - mit einem gewissen Erfolg - die H.KUHN'sche Elektronengasttheorie herangezogen werden.

II) ERGEBNISSE UND DISKUSSION

A) Reinspektren

In diesem und in den folgenden Kapiteln soll der Versuch einer Deutung und Zuordnung der Rein- und Komplexspektren der Diphenylpolyene, der Phenylpolyenalazine, der Furylpolyenalazine und des Vitamin A-Acetats im Sinne der H.KUHN'schen Elektronengasttheorie durchgeführt werden. Bekanntlich existieren zwischen der Wellenlänge, der Gestalt und der Intensität der Lichtabsorptionsbande einer Polyenverbindung einerseits und der Molekülkonstitution, der Anzahl der Doppelbindungen, der Art der π -Elektronenverteilung und dem Bindungscharakter des Polyenkörpers andererseits gesetzmäßige Beziehungen. Die Molekülspektroskopie stellt deshalb eine der wichtigsten neueren Methoden dar zur genauen Definition des Aufbaues und des Bindungszustandes eines Moleküls.

Das Modell des eindimensionalen freien Elektronengases von H.KUHN kann mit sehr befriedigendem Ergebnis - als Näherungsverfahren - für die Beschreibung der π -Elektronenzustände, insonderheit für die Berechnung und Deutung der Lichtabsorption konjugierter Systeme herangezogen werden. Die beträchtlichen Vorteile der Anwendung dieser Methode - durch zahlreiche neuere Arbeiten verfeinert und ergänzt (86)(87)(88)(89)(90)(91)(92)(93) - beruhen im Vergleich zu den anderen Methoden auf der guten Anschaulichkeit des Modells, der wesentlich einfacheren Rechenoperation und der meistens besseren Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Gewisse Vernachlässigungen müssen hierbei allerdings berücksichtigt werden. Es erscheint uns zweckmäßig, die wichtigsten Elemente dieser Auswertungsmethode etwas ausführlicher zu beschreiben.

Das Elektronengasmodell für konjugierte Doppelbindungssysteme basiert auf der Annahme der freien ungestörten Beweglich-

keit der π -Elektronen entlang der positiven σ -Bindungsebene einer äquidistanten -C-C- Kette der Länge L mit echtem $1\frac{1}{2}$ -fach-Bindungscharakter. Diese vollständige Bindungsannellierung liegt in den symmetrischen Polymethin- und Cyaninfarbstoffen vor, deren π -Elektronenstruktur bestimmt wird durch das Vorhandensein zweier energiegleicher mesomerer Grenzstrukturen, zwischen denen symmetrische Ladungsresonanz herrscht.

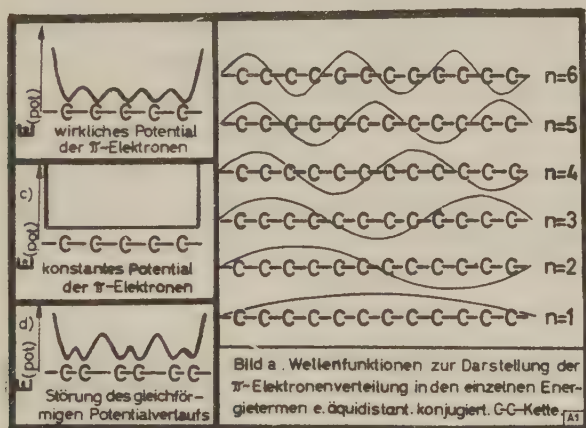


Abb.1: Das H.KUHN'sche Elektronengasmodell.

Für ein π -Elektron des Elektronengases, welches sich im Potentialfeld um das σ -Bindungsgerüst entlang der Kette bewegt, ändert sich die potentielle Energie periodisch, im Bereiche der Atomrümpfe ist sie kleiner, in der Mitte zwischen beiden wird sie größer (Siehe Abb. 1b). Infolge der Abschirmung durch die übrigen Elektronen ist diese Potentialdifferenz gering und es wird daher in Näherung die potentielle Energie sämtlicher π -Elektronen als konstant angenommen (Siehe Abb. 1, Bild c). Das "eindimensionale Elektronengas" ist also entlang des σ -Bindungsgerüsts bis zu den Kettenenden frei beweglich, hier erfolgt ein steiler Anstieg des

Potentials. Die N π -Elektronen des konjugierten Systems sind paarweise mit entgegengesetztem Spin in den niedrigsten Energieniveaus des Grundzustandes bis zu dem Niveau $n = N/2$ untergebracht. Diese Elektronenzustände unterscheiden sich also, da für sämtliche π -Elektronen ein konstantes Potential herrscht, in ihrer kinetischen Energie.

Das H.KUHN'sche Elektronengasmodell drückt die π -Elektronenverteilung der einzelnen Energieterme entlang der -C-C-Kette durch Wellenfunktionen aus. Die Anzahl der inneren Knoten (siehe Abb. 1a) der jeweiligen den Elektronenverteilungszustand charakterisierenden Sinuskurve beträgt für das jeweilige n -te Niveau $n-1$. Die Schwingungsbäuche in Abb. 1a kennzeichnen die Stellen maximaler Elektronendichte, die Schwingungsknoten geben die Orte geringster Aufenthaltswahrscheinlichkeit der π -Elektronen an.

Für die Energie der π -Elektronenterme eines konjugierten π -Bindungssystems der Länge L gilt:

$$E_n = \frac{n^2 \cdot h^2}{8mL^2}$$

Die langwellige Hauptabsorptionsbande entspricht dem Sprung eines Elektrons vom obersten besetzten π -Elektronenterm des Grundzustandes in den ersten unbesetzten Term des angeregten Zustandes, also einem Übergang $N/2 \rightarrow N/2 + 1$. ($n = N/2$).

Die Anregungsenergie für diesen Elektronensprung ist dann:

$$\Delta E = E_{(N/2 + 1)} - E_{N/2} = \frac{h^2(N+1)}{8mL^2} \quad (\text{Gl. 1})$$

Die Gleichung 1 erhält man auch aus der Feldtheorie von HUND (96). Eine Berechnung von Energien, die den Elektronensprüngen in höhere Anregungszustände entsprechen, ist mit Hilfe dieser Elektronengasformel z.Zt. nicht möglich. Hier könnte jedoch gegebenenfalls eine Berechnung auf der Grundlage der SCHEIBE'schen Wasserstoffähnlichkeit der Spektren erfolgen.

Aus Gl. 1 ergeben sich die Wellenlängen und die Wellenzahl des Absorptionsmaximums:

$$\lambda_{\max} = \frac{8mcL^2}{h} \cdot \frac{1}{N+1} \quad (\text{Gl.2a}); \quad \tilde{\nu}_{\max} = \frac{h(N+1)}{8mcL^2} \quad (\text{Gl.2b})$$

(h = PLANCK'sches Wirkungsquantum; m = Masse des Elektrons;
n = Quantenzahl der Elektronenzustände;
c = Lichtgeschwindigkeit)

Die Kettenlänge L entspricht der Summe der Bindungsabstände der konjugierten Kette, dazu wird nach H.KUHN an den beiden Enden der Resonanzkette noch jeweils der Betrag einer halben bis zu einer vollen Bindungslänge hinzuaddiert. Die mittlere Länge eines C-C-Bindungsabstandes einer konjugierten Kette wird zu 1,39 Å angenommen.

Mit wachsender Anzahl der Vinylgruppen der sym. Polymethin- und Cyaninfarbstoffe findet infolge der geringer werdenden Energiedifferenzen zwischen dem obersten besetzten π -Elektronenterm des Grundzustandes und dem ersten angeregten Term eine Verschiebung der Hauptabsorptionsbande nach längeren Wellen statt. Die Wellenlängenverschiebung pro hinzukommender Vinylgruppe ist konstant und erreicht den Betrag von ca. 110 mμ; die Wellenlänge ist hier also eine lineare Funktion der Anzahl der π -Elektronen:

$$\lambda_{\max} = f(N).$$

H.KUHN wendete das Modell des eindimensionalen, frei beweglichen Elektronengases mit Erfolg auf die symmetrischen Cyaninfarbstoffe, bzw. auch Polymethinfarbstoffe an, da diese ja infolge der symmetrischen Ladungsresonanz eine äquidistante C-C -Atomkette mit konstantem Potential für die vollständig delokalisierten π -Elektronen besitzen. Andere offenkettige konjugierte Systeme unterscheiden sich vom reinen Polymethintypus hauptsächlich in zwei Eigenschaften:

- 1) in ihrer effektiven Kettenlänge L
- 2) in ihrem Bindungscharakter.

Eine mehr oder weniger starke Veränderung der effektiven

Länge L wird erfolgen, wenn an ein endständiges Atom der Resonanzkette eine Molekülgruppe gebunden ist, beispielsweise ein Ring oder eine Verzweigungskette, die mit der langen, konjugierten Kette sich in partieller Konjugation befindet (89). Andererseits stellen solche Molekülgruppen an den Kettenenden - ebenso wie auch Heteroatome in der Mitte einer cyaninartigen Resonanzkette - Potentialmulden dar, welche die freie Beweglichkeit der π -Elektronen entlang der Resonanzkette durch eine Elektronensogwirkung einschränken. Zwei verschiedene Atomgruppierungen an den Kettenenden eines Cyaninmoleküls bzw. eine Unsymmetrie im Aufbau eines cyaninähnlichen Moleküls können die Ursache für eine Unterschiedlichkeit im Energieinhalt der beiden mesomeren Grenzstrukturen und damit für eine Unsymmetrie der Ladungsresonanz sein (97)(98). Die Störung der freien Beweglichkeit des Elektrogenes entlang der Resonanzkette führt stets zu einer Abweichung vom 1 1/2-fach-Bindungscharakter.

Der alternierende Bindungscharakter ist bei den reinen Polyenen und polyenartigen Verbindungen am stärksten ausgeprägt. Die stärkere Lokalisierung der π -Bindungen bewirkt eine gegenüber den entsprechenden Cyaninen (gleiche Anzahl π -Elektronen) beträchtliche hypsochrome Bandenverschiebung. Zwischen dem reinen Cyanintypus und dem reinen Polyentypus erfolgt ein allmählicher Übergang.

Für den Fall eines alternierenden Bindungscharakters ist die Anziehung der π -Elektronen durch die positiv geladenen Atomrümpfe in der Gegend der kürzeren Bindungsabstände größer als im Bereich der längeren Bindungen. Daraus ergibt sich eine Störung des gleichförmigen Potentialverlaufs für die π -Elektronen (Siehe Abb. 1d). Diejenigen Elektronenzustände, die ihre Schwingungsbäuche an den Stellen des niedrigen Potentials haben, sind in ihrem Energieinhalt stärker gesenkt als die anderen Zustände (Siehe Abb. 1a). Diese Veränderungen der Energielage der Elektronenterme führen zu einer Wellenlängenverschiebung gegenüber der Absorptionswellenlänge der Cyaninfarbstoffe. Die Störung der freien Beweglichkeit des

Elektronengases wird von H.KUHN in Annäherung durch einen sinusförmigen Potentialverlauf mit der Amplitude V_0 dargestellt. Diese Größe charakterisiert das Ausmaß der Störung (Höhe der Potentialwälle) der freien Beweglichkeit der π -Elektronen; sie wird von H.KUHN als Störenergie bezeichnet und in die Elektronengasformel zur Berechnung der Elektronenübergänge von solchen konjugierten π -Bindungssystemen aufgenommen, die sich nicht ideal cyaninartig verhalten oder sogar ausgesprochenen Polyencharakter haben. Für die Wellenlänge der Hauptabsorptionsbande gilt nun folgende erweiterte Formel:

$$\lambda_{\max} = \frac{1}{\frac{V_0}{h \cdot c} \cdot (1 - 1/N) + \frac{h}{8mc} \cdot \frac{N+1}{L^2}} \quad (\text{Gl. 3})$$

Daraus ergibt sich die Anregungsenergie:

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{h^2}{8m} \cdot \frac{(N+1)}{L^2} + V_0(1 - 1/N) \quad (\text{Gl. 4})$$

Wie aus der Gleichung 4 zu entnehmen ist, haben positive Werte für V_0 eine hypsochrome Wellenlängenverschiebung zur Folge. Die konjugierten Systeme mit einem endlichen Betrag an Störenergie V_0 zeigen eine deutliche Konvergenz der Werte für die Absorptionswellenlängen bei Vergrößerung der Anzahl der Vinylgruppen, die jeweiligen Funktionskurven entsprechen einer $\lambda_{\max} = f(N^{1/2})$ -Beziehung. Der auf experimentellem Wege über die Wellenlänge ermittelte Parameter V_0 sollte ursprünglich nur eine reine Rechengröße darstellen.

In den nun folgenden Kapiteln wird jedoch gezeigt werden, daß die Störenergie eine Größe ist, die eine Beurteilung des Bindungscharakters und des "Gewichtes" der einzelnen Grenzstrukturen einer konjugierten Kette erlaubt. Insbesondere dürfen ihre Werte als ein Maß gelten für den Grad des Unterschiedes der Bindungsordnungen bzw. der Bindungsabstände der benachbarten Doppel- und Einfachbindungen (99).

Die langwellige Hauptabsorption findet ihre hinreichend genaue

Definition durch die Angabe:

- 1) der Wellenlänge und der Wellenzahl des Maximums der Hauptabsorptionsbande
- 2) des Extinktionskoeffizienten ϵ und der Oszillatorenstärke f
- 3) des Lösungsmittels

Zu 2. Der molare dekadische Extinktionskoeffizient einer Substanz

$$\epsilon = \frac{1}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I} = \frac{E}{c \cdot d} \quad (\text{Gl. 5})$$

(I = Intensität des Lichtstrahles, c = Konzentration in mol/lit. d = Schichtdicke in cm)

stellt ein Maß dar für die Intensität einer Bande. Als eindeutiges Charakteristikum für eine Substanz kann er jedoch nicht gelten, da er apparativen, Lösungsmittel-, Solvatations- und Temperatureinflüssen unterworfen ist. In der Literatur wird oftmals nur der Extinktionskoeffizient angegeben. Dieser ist aber nur dann eine Molekülkonstante, wenn

1) die Messung in der Gasphase bei geringem Druck durchgeführt wird

2) das Verhältnis von optischer Spaltbreite s zur Halbwertsbreite der Bande $\Delta \tilde{\nu}_{1/2} \cdot \frac{s}{\Delta \tilde{\nu}_{1/2}} < 0,15$ ist (175). Im UV- und

im sichtbaren Absorptionsbereich dürfte dies für die Banden des ersten Elektronensprungs zutreffen.

Bei Messungen in Lösungsmitteln ist die zwischenmolekulare Wechselwirkung zu berücksichtigen! Die Erfüllung des BOUGUER-LAMBERT-BEER'schen Gesetzes (Gl. 5) bedeutet noch nicht, daß tatsächlich der maximale Extinktionskoeffizient gemessen wurde. Eine in dieser Hinsicht nahezu unabhängige und daher in Verbindung mit der Wellenlänge und dem Extinktionskoeffizienten für die Zuordnung von Banden sehr wichtige Größe ist die Oszillatorenstärke f oder integrale Absorption. Sie ist der Fläche der Extinktionskurve proportional. So kann sich zum Beispiel eine schmale hohe Bande in eine niedrige breite Bande verwandeln, indem der Extinktionskoeffizient sehr stark absinkt,

der Wert der Oszillatorenstärke aber unverändert bleibt (173). Die Absorptionsintensität der langwelligen Hauptbande stellt ein Maß dar für die Sprungwahrscheinlichkeit eines Elektrons vom obersten besetzten Elektronenterm des Grundzustandes in den ersten angeregten Term. Ein Elektronenübergang erfolgt umso leichter, je größer die Änderung der Ladungsverteilung im angeregten Zustand, d.h. je größer das sog. Übergangsmoment ist (137). Eine Änderung der Symmetrie der Ladungsverteilung beim Elektronensprung ist aber die Voraussetzung für eine mögliche optische Anregung, da nur ein schwingender Dipol mit dem elektromagnetischen Strahlungsfeld in Wechselwirkung treten und dabei Energie aufnehmen kann. Die Absorptionsintensität ist dem Quadrat des Übergangsmomentes proportional. Wenn die Symmetrie der Ladungsverteilung im Grundzustand und im angeregten Zustand die gleiche ist, so hat dieser Übergang das Moment "Null" und ist daher "verboten". Die Absorptionsintensitäten solcher Übergänge sind deshalb stets sehr gering ($\epsilon_{\max} \ll 10^3$) und lassen sich nur dann realisieren, wenn evtl. Atomschwingungen die Ladungssymmetrie stören. Die langkettigen konjugierten π -Bindungssysteme, die auf Grund theoretischer Näherungsrechnungen große Übergangsmomente erwarten lassen, besitzen sehr intensive Absorptionsbanden (109). Darüberhinaus existiert für die Größe der Absorptionsintensität noch eine zweite Ursache: nach BRAUDE (94) besteht eine direkte Proportionalität zwischen den geometrischen Dimensionen des Moleküls und der Absorptionsintensität. Die Trefferwahrscheinlichkeit für die mit den π -Elektronen in Wechselwirkung tretenden Photonen wird größer mit länger werdender konjugierter Kette, d.h. also, daß auch die Oszillatorenstärke f mit wachsender Anzahl π -Elektronen größer wird. Sie kann als eine nahezu lineare Funktion von N gelten (für Cyanine: $f = 0,134(N+1)$). Die Oszillatorenstärke f sowie der f/n -Wert ermöglichen in Kombination mit der Bandenlage, der Wellenlängenverschiebung und dem Extinktionskoeffizienten eine vergleichende Analyse und relativ genaue Charakterisierung der zu untersuchenden Verbindungstypen. Es kann z.B. eine Aussage gemacht werden über die Anzahl der π -Elek-

tronen in einer Verbindung, über die chemische Konstitution oder auch über die Konfiguration. SCHEIBE und Mitarbb. (176) berichten in einer neueren Arbeit sehr eingehend über den Zusammenhang zwischen der Oszillatorenstärke und der geometrischen Struktur bei den Cyaninfarbstoffen.

Gemäß der Theorie der Dispersion und Absorption ist f definiert durch die Anzahl der Dispersions- und Absorptionselektronen pro absorbierendes Molekül (95). Aus den Bandendaten läßt sich die Oszillatorenstärke, wie folgt berechnen:

$$f = 4,31 \cdot 10^{-9} \int_{\text{Bande}} \epsilon \cdot d\tilde{\nu} \quad (\text{Gl. 6})$$

Zumeist wird bei der Berechnung der integralen Absorption die Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$, d.h. diejenige Bandenbreite in cm^{-1} herangezogen, bei der die Extinktion des Maximums auf die Hälfte gesunken ist. Es gilt dann:

$$f = 4,31 \cdot 10^{-9} \epsilon \cdot \Delta\tilde{\nu}_{1/2} \quad (\text{Gl. 7})$$

Auf die sonst übliche Lösungsmittelkorrektur nach LORENTZ (114) und ONSAGER (115) wird hierbei verzichtet, da 1) diese auf Grund neuerer Arbeiten (116) umstritten ist, 2) für sämtliche in dieser Arbeit durchgeführten optischen Messungen ein und dasselbe Lösungsmittel zur Verwendung kam.

Infolge der statistischen Verteilung der Moleküle zu einem Lichtstrahl sind die auf experimentellem Wege gefundenen f -Werte noch mit dem Faktor 3 zu multiplizieren. Auf diese Weise erhält man die Zahl der Absorptionselektronen pro konjugierter Kette.

1) Die Diphenylpolyene.

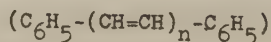
Eine erste spektrographische Untersuchung der $\omega - \omega'$ -Diphenylpolyene führten HAUSSER, R. KUHN und SMAKULA (112) in einem Äther-Alkoholgemisch bei -196°C durch. KRAUSS und GRUND (113) berichteten 1953 in einer spektrographischen Arbeit erstmalig über die Einwirkung von SbCl_5 bzw. $\text{SbCl}_5 + \text{CH}_3\text{COCl}$

auf einige Glieder ($n = 2-5$) der vinylogen Reihe der Diphenylpolyene in Chloroform.

Wir untersuchten nunmehr das spektrale Verhalten der Glieder $n = 5-8$ im Reinzustand und der Glieder $n = 5-7$ im Komplexzustand. Sämtliche Messungen wurden in CH_2Cl_2 bei $\sim 22^\circ\text{C}$ durchgeführt. In den Abb. 2 und 3 sind die Reinbanden dieser Diphenylpolyene dargestellt. In der Tabelle 1 sind die Bandendaten aufgeführt: Wellenlängen λ_{max} (in $\text{m}\mu$)*, Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}), Oszillatorenstärken f und f' , f/j -Werte und Extinktionskoeffizienten ϵ_{max} . Zum Vergleich haben wir auch die entsprechenden Daten der Anfangsglieder der vinylogen Reihe, vom Stilben bis zum Diphenylhexatrien in die Tabellen aufgenommen. In der Abb. 27 finden wir die erwähnten Bandendaten als Funktion von N dargestellt. Für terminierende Ringe werden formal nur 4 π -Elektronen = 2 Doppelbindungen gerechnet. Die π -Elektronenzahl ist dann $N = 2(n+4)$, die Anzahl der π -Elektronenpaare ist $j = n+4$. Die Tabelle 2 enthält die Anregungsenergien E_A und die sehr wichtigen Störenergien V_0 in eV. Die Abb. 28 zeigt diese Größen als Funktion von N .

* Nach neueren Normenvorschriften wird statt $\text{m}\mu$ auch nm (Nanometer) geschrieben. $1 \text{ nm} = 1 \text{ m}\mu = 10 \text{ \AA}$. Die Union für Reine und Angewandte Chemie hat jedoch die Bezeichnung nm wahlweise miteingeführt. In der chemischen und physikalisch-chemischen Literatur verwendet man fast ausschließlich die Bezeichnungen $\text{m}\mu$ oder $\text{\AA}$. Wir haben daher als Maß für die Wellenlänge $\text{m}\mu$ benützt, obwohl in drucktechnischer Hinsicht die Bezeichnung nm einfacher ist.

Tabelle 1. Die symmetrischen All-trans-Diphenylpolyene

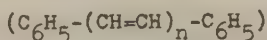


Bandendaten der Reinspektren

(Formal 2 DB pro Phenylring)

n	1	2	3	4	5	6	7	8
j	5	6	7	8	9	10	11	12
N	10	12	14	16	18	20	22	24
$\lambda_1(\text{max})$	294	322	342	361	380	400	412	428
$\lambda_2(\text{max})$	306	334	358	378	397,5	417,5	434	450
$\lambda_3(\text{max})$	319	351	377	402	423	443	462,5	480
$\tilde{\nu}_1 \cdot 10^{-3}$	34,0	31,0	29,2	27,7	26,3	25,0	24,2	23,4
$\tilde{\nu}_2 \cdot 10^{-3}$	32,7	30,0	28,0	26,5	25,2	24,0	23,0	22,2
$\tilde{\nu}_3 \cdot 10^{-3}$	31,4	28,5	26,5	24,9	23,7	22,6	21,6	20,8
$\epsilon_1 \cdot 10^{-3}$	23,5	28,4	51,7	63,0	69,0	87,5	91,5	-
$\epsilon_2 \cdot 10^{-3}$	24,3	38,2	72,1	90,0	106,0	118,0	134,0	150
$\epsilon_3 \cdot 10^{-3}$	21,7	25,2	50,7	80,0	92,0	90,0	125,0	-
f	0,75	0,95	1,15	1,40	1,54	1,83	2,10	2,30
f [†]	0,86	1,04	1,21	1,39	1,56	1,73	1,91	2,08
f/j	0,15	0,16	0,16	0,17	0,17	0,18	0,19	0,19

Tab. 2. Die symmetrischen All-trans-Diphenylpolyene



Reinspektren. Anregungsenergien E_A (in eV)

Störenergien V_O (in eV)

Der Berechnung wurde die Absorptionswellenlänge des Bandenmaximums zu Grunde gelegt.

n	1	2	3	4	5	6	7	8
J	5	6	7	8	9	10	11	12
N	10	12	14	16	18	20	22	24
E_A	4,05	3,71	3,46	3,28	3,12	2,97	2,86	2,76
V_O	2,56	2,44	2,36	2,30	2,24	2,16	2,12	2,07

Wie aus den Abb. 2 und 3 sowie aus der Tab.1 zu entnehmen ist, findet mit zunehmender Anzahl der resonanzfähigen π -Elektronen eine bathochrome Verschiebung der Bande gemäß $\lambda_{\max} = f(\sqrt{N})$ statt. Diese Funktion zeigt - im Gegensatz zu den Cyaninen - eine deutliche Konvergenz (Siehe Abb. 27). Die Wellenlängendifferenz (mittlere Bande) zwischen dem Stilben ($n = 1$) und dem Diphenylbutadien ($n = 2$) beträgt 28 μ , zwischen dem Diphenyltetradekaheptaen ($n = 7$) und dem Diphenylhexadekaoctaen ($n = 8$) nur noch 16 μ . Die Wellenlängendifferenzen zwischen den vinylogenen Cyaninen liegen bei ca. 110-120 μ , entsprechend einer vollständigen Delokalisation der π -Elektronen. In der Tabelle 2 und in der Abb. 29 finden wir die den Absorptionswellenlängen der Diphenylpolyene entsprechenden Anregungsenergien E_A , mit wachsendem N werden sie kleiner und zeigen ebenfalls Konvergenz. In der Betrachtungsweise der MO-Theorie (135) ist eine Verlängerung der Kette gleichbedeutend mit einer Zunahme der Mesomerieenergie, die einzelnen π -Elektronenterme des Grundzustandes werden energetisch stärker stabilisiert, insgesamt resultiert aus der energetischen Lage sämtlicher π -Terme eine durchschnittliche niedrigere Energielage für das π -Elektronengas. Die jeweils obersten besetzten π -Elek-

tronenterme des Grundzustandes besitzen jedoch mit größer werdendem N ein höheres Energieniveau, die angeregten oder nicht bindenden Terme sind gemäß dieser Theorie mit Zunahme der Kettenlänge ebenfalls energetisch stärker stabilisiert (Anm.). Deshalb wird die Energiedifferenz zwischen beiden Termen kleiner.

In der Betrachtungsweise des SCHEIBE'schen Phänomens der H-Ähnlichkeit des ersten angeregten Zustandes (138) würden die Unterschiede in den Mesomerieenergien der verschiedenen iso- π -elektronischen Verbindungen nur eine Veränderung der Lage der Energieterme des Grundzustandes gegenüber dem Ionisierungspotential zur Folge haben. Der erste angeregte Zustand ($N/2 + 1$) soll ja nach SCHEIBE für alle Moleküle eine gleich hohe und konstante Energielage einnehmen und dürfte keinerlei Sonderenergie (Resonanzenergie) besitzen. Die Differenz zwischen ihm und dem Ionisationspotential beträgt $\sim 3,4$ eV. Dieses gilt als Bezugsterm und besitzt die Energiehöhe Null. (Das π -Elektron befindet sich im ersten angeregten Term in einem Singulettzustand).

In Übereinstimmung mit den Messungen von HAUSSER, R. KUHN, SMAKULA und Mitarbb. (112) zeigen die Diphenylpolyene von $n = 4-8$ auch bei Zimmertemperatur eine sehr ausgeprägte Feinstruktur, bestehend aus 3 scharfen Teilbanden, deren mittlere der Absorptionswellenlänge $\lambda_{\max}$ entspricht. Die Ausbildung der starken Schwingungsstruktur bei den höheren Vinylogen deutet auf eine Koplanarität und Starrheit des Polyenmoleküls hin, deren Ursache ebenfalls in der Vergrößerung der Mesomerieenergie mit zunehmender Kettenlänge des

Anm.: Auf Grund der Annahmen des VB-Verfahrens (177)(178) sollen - auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der MO-Methode - am Grundzustand der Polyene nur die energieärmsten Grenzstrukturen wesentlich beteiligt sein. Im angeregten Zustand würde sich das Beteiligungsverhältnis zugunsten der energiereicheren Grenzstrukturen verschieben. Mit Zunahme der Kettenlänge würden sich diese schneller als die energieärmeren Strukturen vermehren. Die Stabilisierung der Anregungszustände wäre deshalb relativ größer (125)(136).

konjugierten Systems zu erblicken ist. Die Möglichkeit der Ausführung von Torsionsschwingungen um die Einfachbindungen ist somit erheblich beeinträchtigt (Siehe auch Kapitel "Phenylpolyenalazine"). Für alle vermessenen Diphenylpolyene, deren Reinspektrenbanden (GSP) 3 Maxima besitzen, wird deshalb eine All-Trans-Konfiguration angenommen.

Bei der Untersuchung des Diphenylhexadekaoctaens konnte neben der zu erwartenden All-Transform auch eine stereoisomere Form gefunden und auf dem Wege der kontinuierlichen Soxhletextraktion isoliert werden. Das Reinspektrum des Stereoisomeren ist im Vergleich zu dem All-Trans-Isomeren hypsochrom verschoben und besteht nur aus zwei Teilbanden, die wesentlich schwächer ausgebildet sind. Dieser Befund zeigt Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Arbeiten von ZECHMEISTER (111) über cis-Konfigurationen konjugierter Systeme. Die Löslichkeit des Diphenylhexadekaoctaens in CH_2Cl_2 und in anderen Lösungsmitteln ist extrem gering, so daß eine quantitative Auswertung der Bande nicht möglich war. Wir konnten daher lediglich die Lage der Absorptionsbande ermitteln, nicht aber deren Oszillatorenstärke und Extinktionskoeffizienten. Die in der Tab. 1 angegebenen f- und ϵ -Werte wurden durch Extrapolation erhalten. Aus den erwähnten Gründen haben wir auch von einer Vermessung der Komplexspektren des Diphenyldodekahexaens abgesehen.

Für die Diphenylpolyene erfolgt ein Ansteigen der Extinktionskoeffizienten und der wesentlich eindeutigeren Oszillatorenstärken mit länger werdender Resonanzkette. Wir finden sie in der Abb. 23 und der Tabelle 1 dargestellt. Der f/j-Wert ist für das Stilben 0,15, steigt bis zum Octaen auf 0,19 an und strebt auf 0,22 zu, dem Wert für die Oszillatorenstärke der Äthylenbindung. Der Einfluß der pro Phenylkern gerechneten beiden Doppelbindungen auf die Gesamtheit der Kettendoppelbindungen wird also - wie zu erwarten ist - mit länger werdender Resonanzkette geringer. Die halbtheoretische Ermittlung der Oszillatorenstärken konjugierter Systeme ist mit Hilfe des Polyenmodells von

W.KUHN (117 (Anm.) möglich:

$f' = 0,811 \cdot f_0 \cdot n$ (Gl.8) ($f_0 = 0,22$ = die Oszillatorenstärke für die Äthylenbande bei 157 μ , n = Zahl der (DB)

Aus Gleichung 8 ergibt sich:

$$f' = 0,178 \cdot n \quad (\text{Gl. 9})$$

Für die Diphenylpolyene gibt BEALE (116) die Gleichung an:

$$f' = 0,189 \cdot j \quad (\text{Gl.10})$$

Er bezieht sich dabei auf die Bande des trans-Stilben und rechnet pro Phenylkern, ebenso wie W.KUHN 1,5 Doppelbindungen. Aus noch zu erwähnenden Gründen beziehen wir pro Phenylkern formal 2 Doppelbindungen in die Resonanzkette ein und kommen so für die Oszillatorenstärken der $\omega - \omega'$ -Diphenylpolyene zu folgender Formel:

$$f' = 0,173 \cdot j \quad (\text{Gl. 11})$$

(j = Anzahl der DB der Resonanzkette, einschließlich der 4 Doppelbindungen pro 2 Phenylkerne, also $j = n + 4$)

Gleichung 11 genügt den experimentell gefundenen Werten vom Stilben bis zum Diphenylhexadekaoctaen in befriedigender Weise (Siehe auch Tabelle 1 und Abb.24)

Die in der Tabelle 2 und in der Abb.28 enthaltenen Werte für die Störenergien V_0 ergeben sich durch Berechnung aus der Elektronengasformel 3 bzw. 4. Pro Phenylkern beziehen wir 2 Doppelbindungen in die Resonanzkette ein, die dritte Doppelbindung betrachten wir als eine Kettenverzweigung und stellen sie in 1. Näherung außer Rechnung. Die Länge L der Kette addiert sich also aus den einzelnen Atombindungsabständen der Resonanzkette und jeweils einer vollen Bindungslänge über die beiden Endatome hinaus. Für die Diphenylpolyene erfolgt auf diese Weise im Sinne des H.KUHN'schen

Anm. W.KUHN faßt das Polyenmodell als ein gekoppeltes System linear angeordneter Einzeloszillatoren auf, die in der Anordnung den einzelnen Doppelbindungen entsprechen. (Siehe auch G.N.LEWIS und M.CALVIN, Chem. Reviews 25,273 (1939)).

Elektronengases eine stärkere formale Anpassung an die Cyaninfarbstoffe mit Phenylringen, da auch hier zwei Sechsringdoppelbindungen in die Resonanzkette aufgenommen sind. Das Cyaninmolekül wird so zu einem idealen Bezugssystem für alle anderen symmetrisch konjugierten Ketten mit endständigen Ringen, deren π -Resonanzsystem als unverzweigtes eindimensionales Elektronengas aufgefaßt werden kann. KRAUSS und SCHNEIDER (50) führten die Behandlung des an eine konjugierte Kette endständig gebundenen Phenylkerns als Dien nach dem Modell der "unverzweigten Saite" schon in einer früheren Arbeit durch.

Die Zahl der π -Elektronen ergibt sich nun zu $N=2j = 2(n+4)$, die Länge der Resonanzkette zu $L = (2j+1)l$. Für l kommen wir zu einer durchschnittlichen Bindungslänge von $1,39 \text{ \AA}$, wenn wir unserer Rechnung die von DRENTH und WIEBENGA (102) sowohl experimentell als auch theoretisch ermittelten Bindungslängen des Diphenyloctatetraens und Diphenyldekapentaens zugrunde legen. Die C-C-Abstände des Phenylkernes besitzen ohnehin den Wert $1,39 \text{ \AA}$ (118)(119) (120). Die so ermittelten Störenergien werden vom Stilben bis zum Diphenylhexadekaoctaen ($2,54 - 2,06 \text{ eV}$) konvergierend kleiner und scheinen bei großer, aber endlicher Kettenlänge in einen konstanten Wert einzumünden (Siehe Tab.2 und Abb. 28). Die Energiedifferenz zwischen den Störenergien des Stilbens und des Diphenylbutadiens erreicht einen Betrag von $0,12 \text{ eV}$, zwischen dem Diphenyltetradekaheptaen und dem Diphenylhexadekaoctaen ist sie bereits auf einen Wert von $0,04 \text{ eV}$ abgesunken. Dieser Befund ist einleuchtend, da mit einem Anwachsen der Kettenlänge ein Gewinn an Mesomerieenergie verbunden ist, gleichbedeutend mit einer stärkeren Delokalisierung der π -Elektronen und einem stärkeren Bindungsausgleich. Eine Bindungsnivellierung in Richtung des $1 \frac{1}{2}$ -fach-Bindungszustandes muß aber ein Absinken der Störenergie zur Folge haben.

Die Registrierformel der Diphenylpolyene enthält die Maximalzahl von π -Bindungen zwischen benachbarten C-Atomen.

Sie darf als die energieärmste Grenzstruktur mit einem sehr hohen Beteiligungsgrad am Grundzustand angesehen werden, d.h. sie entspricht weitgehend der tatsächlichen π -Elektronenverteilung im reinen Diphenylpolyenmolekül (Referenzstruktur). Andere unpolare Grenzstrukturen, die entkoppelte

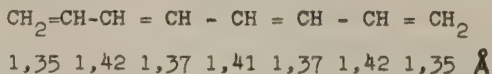
π -Elektronen mit antiparallelem Spin enthalten, sind wesentlich energiereicher und daher nur zu einem geringeren Grad am Grundzustand beteiligt. Aus den erwähnten Gründen ist die Mesomerieenergie der Diphenylpolyene kleiner als die des Benzols. Auch die Delokalisation der π -Elektronen und ein dadurch bedingter Valenzausgleich zwischen den formalen Einfach- und Doppelbindungen wird sehr unvollständig sein. Allerdings sollten die Bindungen in der Mitte eines konjugierten Systems bei sehr großer Kettenlänge angenähert den Charakter einer benzolischen C...C-Bindung besitzen. Die Ergebnisse der Arbeiten von H.KUHN (121), DRENTH und WIEBENGA (102), LENNARD-JONES (122), COULSON (107), LONGUET-HIGGINS und SALEM (179) und von OOSHIKA (180) zeigen, daß mit sehr großer Kettenlänge zwar in der Mitte des konjugierten Systems der Bindungsausgleich zwischen Einfach- und Doppelbindung sich vollkommener gestaltet, indem der 1 1/2-fach-Bindungszustand angenähert erreicht wird, daß aber der alternierende Bindungscharakter in Richtung der Kettenenden sich wieder stärker ausprägt.

Eine stärkere Bindungsnivellierung zwischen Einfach- und Doppelbindung mit zunehmendem n läßt sich durch Abnahme sowohl der charakteristischen RAMAN- als auch der IR-Frequenz für die C=C-Doppelbindung nachweisen. Dies zeigten HAUSSER (100), sowie BLOUT und FIELDS (79) am Beispiel der Polycarbonsäuren, der Polyenaldehyde und der Polyenalazine, neuerdings konnten KRAUSS und PAHL (158) am Beispiel der Phenylpolyenaldehyde ebenfalls eine langwellige Verschiebung der C=C-Valenzschwingung beobachten und so die Ergebnisse der genannten Autoren bestätigen. Die Bindungsangleichung erfolgt mit länger werdender konjugierter Kette nur sehr langsam (101). DRENTH und WIEBENGA (102) führten eine Röntgenanalyse von 1,8-Diphenyloctatetraen und 1,10-Diphenyl-

dekapentaen durch und erhielten folgendes Ergebnis:

$(\text{Ph} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} -)_2$						Diphenyloctatetraen
1,47	1,35	1,44	1,35	1,44	Å	experimentell bestimmt.
$(\text{Ph} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} =)_2$						Diphenyldekapentaen
1,45	1,38	1,40	1,39	1,40	1,38 Å	experimentell bestimmt.
1,41	1,37	1,40	1,37	1,39	1,37 Å	theoretisch nach der MO-Methode berechnet.

Die Einfachbindung in der Mitte der Diphenyloctatetraenket-
te beträgt 1,44 Å. Demgegenüber wurde die Einfachbindungs-
länge des Butadiens von PAULING und SCHOMAKER durch Elek-
tronenbeugung zu 1,46 Å gefunden (103) und von BRADACS und
KAHOVEC RAMAN-spektroskopisch bestätigt (104). Eine neue-
re Elektronenbeugungsuntersuchung ergab eine C-C-Einfach-
bindungslänge von 1,483 Å und eine C=C-Doppelbindungslänge
von 1,337 Å (105). Auch auf theoretischem Wege, durch Be-
rechnung nach dem VB- und dem MO-Verfahren konnten die Bin-
dungsordnungen und aus ihr die Bindungslängen für verschie-
dene Polyene ermittelt werden. PENNEY (VB-Verfahren) (106)
und ebenso COULSON (MO-Verfahren) (107) gelangten zu einem
gut übereinstimmenden Ergebnis für die Bindungslängen des
Octatetraens:



LABHART (108) wendete eine verfeinerte FE-Theorie (FE =
free electrons) auf die Berechnung der Bindungslängen lan-
ger Polyenkette mit 5-15 Doppelbindungen im Grund- und im
ersten angeregten Zustand an. Als Ergebnis erhält er auch
für eine Kettenlänge von n=15 eine Konfiguration mit alter-
nierenden kürzeren und längeren Bindungen. Die berechneten
Werte befinden sich in Übereinstimmung mit den durch eine
FRANK-CONDON-Analyse erhaltenen experimentellen Werten.

Beim Vergleich der Bindungslängen für die Einfachbindung
und die Doppelbindung in den konjugierten Systemen fällt
nun auf, daß zwar eine Verkürzung der Einfachbindung

(normale Bindungslänge einer Einfachbindung in einer nicht mesomeriefähigen Verbindung: $1,54 \text{ \AA}$) nicht aber eine äquivalente Verlängerung der Doppelbindung festzustellen ist. Wenn es sich also wirklich nur um eine gegenseitige Angleichung von Einfach- und Doppelbindung, d.h. um einen mesomeren Valenzausgleich handeln würde, müßten Bindungsverlängerung und Verkürzung gleich groß sein. Es zeigt sich nun, daß die Verkürzung der Einfachbindung gegenüber der normalen Bindungslänge von $1,54 \text{ \AA}$ nicht ausschließlich auf eine Zunahme des Doppelbindungscharakters zurückzuführen ist, sondern auch auf die Tatsache, daß die Einfachbindung in einem konjugierten Doppelbindungssystem als trigonale sp^2 -Bastardbindung vorliegt. Der s-Charakter der Einfachbindung ist hier also stärker, die Überlappung der Elektronenbahnen wird vollkommener, das bedeutet Zunahme der Bindungsenergie und Verkleinerung der Atomabstände. Die Standardbindungslänge der Einfachbindungen, die von Doppelbindungen eingeschlossen sind, ist um ca. $0,03 \text{ \AA}$ kleiner als $1,54 \text{ \AA}$ (109). WISSEROTH (110) konnte die Resonanz- bzw. Bindungskontraktion für konjugierte Doppelbindungssysteme aus makroskopischen Dichtemessungen in guter Übereinstimmung mit quantenmechanischen Berechnungen bestimmen.

Aus der Größe der Störenergien (über 2 eV) für die von uns untersuchten Diphenylpolyene läßt sich ebenfalls der sehr unvollständige Bindungsausgleich zwischen Einfach- und Doppelbindung ableiten.

Die Bindungslänge kann also nicht ohne weiteres als eindeutiges Kriterium für den Bindungscharakter der formalen Einfachbindung gelten.

Der in den symmetrischen Diphenylpolyenen vorhandene unvollständige Bindungsausgleich wird noch durch die Tatsache unterstrichen, daß es ZECHMEISTER und Mitarbb. gelungen ist, Diphenylpolyene zu isomerisieren und aus dem Isomerengemisch auf chromatographischem Wege cis-Diphenylpolyene zu isolieren (111). Die All-Trans-Konfiguration ist aber die stabilste und daher vorherrschende Konfiguration. Es wird

angenommen, daß die Umwandlung eines cis-Diphenylpolyens in ein Trans-Diphenylpolyen umso leichter erfolgt, je weiter sich die betreffende Doppelbindung in Richtung der Kettenmitte befindet. Ansonsten besitzen aber die cis-Verbindungen langkettiger Polyene eine noch verhältnismäßig gute Stabilität.

Zusammenfassend kann folgendes gesagt werden: In ihrem Bindungscharakter unterscheiden sich also die $\omega - \omega'$ -Diphenylpolyene von den symmetrischen Cyaninen mit reinem $1\frac{1}{2}$ -fach-Bindungscharakter grundlegend. Der π -Elektronenzustand wird im symmetrischen Cyaninmolekül durch 2 energiegleiche Grenzstrukturen, die gleichermaßen und praktisch ausschließlich am Grundzustand beteiligt sind, bestimmt. Sie bewirken eine symmetrische Ladungsresonanz und vollständige Delokalisation der π -Elektronen. Die Grenzstrukturen eines Polyensystems unterscheiden sich dagegen in ihrem Energieinhalt. Die energieärmste und daher stark vorherrschende Struktur ist die Registrierformel. Ein Polylenmolekül wird deshalb auch bei sehr großer endlicher Kettenlänge stets seinen alternierenden Bindungscharakter beibehalten. Die Störenergien sind daher für die Diphenylpolyene relativ groß, die Wellenlängen der Absorptionsmaxima sind gegenüber den analogen Cyaninen stark hypsochrom verschoben. Sie folgen einer $\lambda_{\max} = f(\sqrt{N})$ -Beziehung, die Konvergenz ist ziemlich ausgeprägt.

2) Die Phenylpolyenalazine

Diese Verbindungsklasse unterscheidet sich in ihrer Molekülkonstitution von den symmetrischen Diphenylpolyenen dadurch, daß die beiden mittelständigen Methingruppen der Kette durch die Azingruppierung $=N-N=$ ersetzt sind. Die somit sich ergebenden Änderungen der spektralen Eigenschaften im Vergleich zu denen der Diphenylpolyene lassen sich mit dem Modell des eindimensionalen KUHN'schen Elektronengases erklären. Die Anwendung dieses Verfahrens auf die Diphenyl-

polyene führte zu dem Ergebnis, daß die Störenergie $V_0 \sim 2$ eV beträgt, entsprechend der Abweichung von der freien Beweglichkeit der π -Elektronen im eindimensionalen Elektronengas entlang einer -C-C- Kette mit vollständigem Bindungsausgleich. Der Einbau der Azingruppe in die Mitte der Polyenkette bewirkt eine weitere zusätzliche Störung des Potentialverlaufs der π -Elektronen im Vergleich zu den Diphenylpolyenen. Die stärkere Elektronegativität des Stickstoffes führt zu einer Verstärkung der Coulombkräfte, welche auf die entlang der Kette sich bewegendenden π -Elektronen - im Bereiche der beiden N-Atome - ausgeübt werden. Diese Tatsache findet ihren Ausdruck in der Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kürzeren Wellenlängen im Vergleich zu den entsprechenden isoelektronischen Diphenylpolyenen (Anm.)

Es sind nun in einem Azin diejenigen Elektronenzustände durch einen Gewinn an Coulombscher Energie begünstigt und stabilisiert, die ihre maximale Elektronendichte im Bereiche der beiden N-Atome oder im Bereiche zwischen den N-Atomen und den benachbarten C-Atomen haben. Es darf angenommen werden, daß sowohl der oberste besetzte Energieterm des Grundzustandes als auch der erste angeregte Term eine energetische Stabilisierung erfahren haben. Das Energieniveau des obersten besetzten Terms ist aber stärker gesenkt als der des ersten angeregten Zustandes. Die Elektronendichte an den N-Atomen ist nämlich im ersten angeregten Zustand schwächer als im obersten besetzten Niveau. Die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen ist daher größer als die der entsprechenden Diphenylpolyene. Somit erfolgt bei den symmetrischen Phenylpolyenalazinen eine hypsochrome Wellenlängenverschiebung.

Anm.: Die freien Elektronenpaare an den N-Atomen der Phenylpolyenalazine sind nicht in die Resonanzkette mit einbezogen, da sie eine andere Symmetrie besitzen.

In der Abb. 4c sind die Wellenfunktionen für die Elektronenverteilung in den einzelnen π -Elektronentermen eines Polyenalazins dargestellt. Die Schwingungsbäuche bezeichnen die Stellen größter Elektronendichte, die Schwingungsknoten diejenigen Stellen, an denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit gleich Null ist.

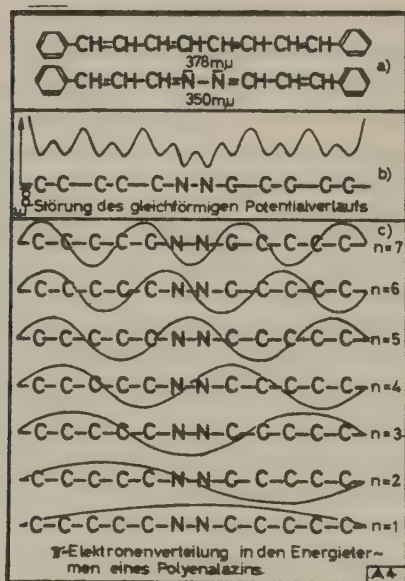


Abb. 4: a) Absorptionswellenlängen eines Diphenylpolyens und eines iso- π -elektronischen Phenylpolyenalazins, b) Potentialverlauf für die π -Elektronen entlang einer Phenylpolyenalazinkette, c) π -Elektronenverteilung in den Energietermen eines Polyenalazins.

Als Kriterium für den Betrag der Termdifferenz bei Polymeren mit zentraler Heteroatomgruppe kann also die Größe der Ladungsdichte der Elektronenwolke an der Stelle der betrachteten Atome vor und nach dem ersten Elektronensprung gelten. Wie aus der Darstellung der Wellenfunktionen zu erkennen ist, wird die Termdifferenz zwischen dem höchsten besetzten Niveau und dem ersten unbesetzten Niveau immer kleiner, je weiter die Azingruppe von der Molekülmitte entfernt ist. Die beiden Ladungswolken, die von dem Sprungelektron vor und nach dem Sprung gebildet werden, zeigen an den gleichen endständigen Atomen Anhäufungsstellen.

Der Einbau eines oder mehrerer N-Atome in konjugierte C=C-Doppelbindungssysteme kann - wie H.KUHN (123) am Beispiel der symmetrischen Azapolymethine elektronengastheoretisch ableitete - auch zu einer bathochromen Wellenlängenverschiebung führen. Die Ursache hierfür ist eine energetische Stabilisierung des angeregten Zustandes durch Auftreten eines Schwingungsbauches an der Stelle des N-Atoms. Im obersten besetzten Term des Grundzustandes befindet sich an dieser Stelle ein Schwingungsknoten. Die Energiedifferenz wird daher kleiner. Eine genauere Betrachtung zeigt, daß dies stets der Fall ist, wenn die Anzahl der Kettendoppelbindungen ungeradzahlig ist. Eine Geradzahligkeit der Doppelbindungen führt zur hypsochromen Wellenlängenverschiebung (124)(125)(126)(127).

FERGUSON und BRANCH (128) haben die UV-Spektren der Phenylpolyenalazine (Benzalazin-Phenylpentadienalazin) in Alkohol vermessen. Diese befinden sich mit den von uns in Methylenchlorid bei 22°C aufgenommenen Spektren in guter Übereinstimmung. (Siehe Abb. 5). Für sämtliche spektrographischen Messungen wurde CH_2Cl_2 verwendet, da es sich auch als ideales Lösungsmittel für die Komplexbildungsreaktionen erwies. (Siehe Kapitel "Lösungsmittel"). Das Spektrum des Phenylheptatrienalazins fanden wir in der uns zugänglichen Literatur nicht. In der Tabelle 3 sind die Daten für die Absorptionsspektren der untersuchten Verbindungen enthalten.

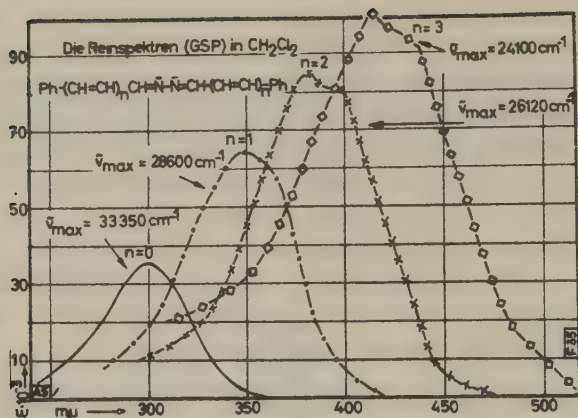


Abb. 5: Die Reinspektren der Phenylpolyenalazine.
(Benzalazin: $n=0$, Zimtaldehydazin: $n=1$,
Phenylpentadienalazin: $n=2$, Phenylhepta-
trienalazin: $n=3$)

Tabelle 3. Die Reinspektren der sym. Phenylpolyenalazine
(Phenyl- $(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_n$ -Phenyl)

n	j	N	λ_{max}	$\tilde{\nu}_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$	f	f/j	E_A	V_0
0	6	12	300	33,35	36,00	0,87	0,145	4,14	2,85
1	8	16	350	28,60	63,00	1,50	0,188	3,54	2,55
2	10	20	383	26,12	84,00	1,84	0,184	3,24	2,43
3	12	24	415	24,10	100,00	2,29	0,191	2,99	2,30

λ_{max} = Wellenlängen in $m\mu$; $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ = Wellenzahlen in cm^{-1}
 ϵ_{max} = Extinktionskoeffizienten ($= \frac{1}{c \cdot d} \lg \frac{I_0}{I}$; $c = \text{Mol/ltr}$
 $d = \text{Schichtdicke in cm}$);

f = Oszillatorenstärken; N = Resonanzelektronen

j = Anzahl der Doppelbindungen; E_A = Anregungsenergien in eV

V_0 = Störenergien in eV.

Für die endständigen Ringe werden 4 π -Elektronen = 2 DB gerechnet, so daß die Anzahl der π -Elektronen $N=2(2n+6)$ ist, die Zahl der Doppelbindungen beträgt dann $j = 2n+6$.

Die Berechnung der Oszillatorenstärke f erfolgt über die Bestimmung der Halbwertsbreite $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$. Pro terminierten Phenylring beziehen wir formal 2 Doppelbindungen in die Resonanzkette ein. Wenn diese Voraussetzung stets gleich bleibt, dann sind die Ergebnisse für die verschiedenen Polyendonatoren durchaus vergleichbar. Für eine rein theoretische Betrachtung wäre diese vereinfachende Annahme allerdings nicht ausreichend.

Mit steigender Anzahl der π -Elektronen erfolgt ein Anstieg der Werte für die Wellenlängen, für die Extinktionskoeffizienten und für die Oszillatorenstärken. Für die Wellenlängen in Abhängigkeit von der Anzahl der π -Elektronen gilt wieder die Beziehung $\lambda_{\max} = f (N^{1/2})$. Die Vergrößerung der Oszillatorenstärke ist auf eine Erhöhung des Übergangsmomentes bei Verlängerung des Konjugationssystems zurückzuführen. Wie zu erwarten ist, entsprechen die Oszillatorenstärken der Phenylpolyenalazine denjenigen der Diphenylpolyene mit der gleichen Anzahl von Resonatoren. (Siehe auch Abbildungen 23,24,25,26,27).

Aus der Tabelle 4 sind die Werte für die Anregungsenergien E_A und die Störenergien V_0 zu ersehen. (Siehe Abbildungen 28,29,30). Man erkennt deutlich, daß eine Verlängerung der konjugierten Kette eine Verminderung der Energiedifferenz zwischen dem obersten Niveau des Grundzustandes und dem ersten angeregten Zustand zur Folge hat. Dieses Verhalten findet seine Erklärung sowohl im Sinne der SCHEIBE'schen H-Ähnlichkeit als auch im Sinne des VB- und des MO-Verfahrens, am Beispiel der Diphenylpolyene (Siehe Kapitel "Reinspektren der Diphenylpolyene") konnte dies dargelegt werden.

Mit Zunahme der Kettenlänge wird die Störenergie V_0 kleiner; sie scheint sich - ebenso wie bei den Diphenylpolyenen - konvergierend einem konstanten Grenzwert anzunähern. Die Störenergien der Phenylpolyenalazine sind größer als die

der Diphenylpolyene, jedoch werden die Differenzen mit Zunahme der Kettenlänge kleiner. So liegt der V_0 -Wert des Benzalazins mit 2,85 eV um 0,41 eV höher als der des Diphenylbutadiens. Die Differenz zwischen den Störenenergien des Phenylheptatrienalazins und des Diphenylhexadecaoc- taens beträgt nur noch 0,23 eV (Siehe Abb. 28). Der Ge- winn an Coulomb'scher Energie infolge der Anwesenheit der Azingruppe in der Polyenkette scheint teilweise kompen- siert zu werden durch einen Gewinn an Mesomerieenergie mit größer werdender Anzahl der π -Elektronen.

Zur Charakterisierung des π -Elektronenzustandes im Phe- nylpolyenalazinmolekül seien die folgenden Grenzstrukturen vorgeschlagen:

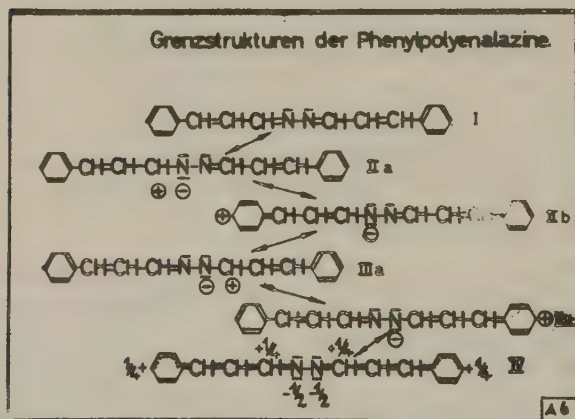


Abb. 6: Grenzstrukturen der Phenylpolyenalazine

Wie wir im folgenden näher ausführen und argumentieren wer- den, ist die Struktur I vorwiegend am Grundzustand des Phe- nylpolyenalazinmoleküls beteiligt, sie darf deshalb auch als Referenzstruktur gelten. Die der Formel I entsprechen- de analoge Struktur ist bei den Diphenylpolyenen fast

ausschließlich am Grundzustand anteilig. Wie wir im vorhergehenden Kapitel gesehen haben, spielen polare Strukturen im Grundzustand bei den Diphenylpolyenen kaum eine Rolle, wohl aber zu einem gewissen Grad bei den Phenylpolyenalazinen wegen der beiden heteronuclearen Doppelbindungen. Die halbpolgaren Grenzstrukturen IIa,b, IIIa,b, und IV symbolisieren einen Elektronenzustand, in welchem die Konjugation entlang der ganzen Kette durch die stärkere Elektronegativität der zentralen =N-N= Gruppe und die damit im Bereich der beiden N-Atome erfolgende Ausbildung einer Potentialmulde unterbrochen ist. Auf diese Weise kann man sich das Phenylpolyenalazinmolekül aus zwei spiegelbildisomeren Halb molekülen zusammengesetzt vorstellen, die in ihrer

π -Elektronenanordnung mit den Phenylpolyenaldehyden vergleichbar sind. Es soll nun die Frage des Beteiligungsverhältnisses der einzelnen Grenzstrukturen am Grundzustand des Phenylpolyenalazinmoleküls untersucht werden.

1) Es möge - als Gedankenexperiment - die Annahme gelten, es wären a) nur die zwitterionischen, halbpolgaren Grenzstrukturen II, III bzw. IV am Grundzustand des Moleküls beteiligt und es wäre b) die Konjugation in der Mitte des Moleküls unterbrochen oder zumindest erheblich gestört. Unter diesen Voraussetzungen würde die π -Elektronenverteilung im Grundzustand eines Phenylpolyenalazinhalbmoleküls - betrachten wir beispielsweise nur die linke Molekülhälfte - durch die beiden polaren Grenzstrukturen IIa und IIb und die unpolaren Grenzstrukturen IIIa und IIIb charakterisiert sein. (Für die rechte Molekülhälfte sind die Strukturen IIIa und IIIb polar, die Strukturen IIa und IIb unpolar). Wären die diskutierten Grenzstrukturen in ihrem Energie-Inhalt gleich, (nur Gedankenexperiment!) so ergäbe sich für ein Halb molekül ein prozentuales Beteiligungsverhältnis von 50% polarer Struktur: 50% unpolarer Struktur (Polare Strukturen: 25% für die Struktur mit der positiven Ladung am C-Atom, welches der Azingruppe benachbart ist und 25% für die Struktur mit der positiven Ladung am Phenylkern). Der unpolare Anteil der Strukturen II und III unterscheidet sich

in seiner π -Elektronenverteilung von der polaren Struktur IIa bzw. IIIa nur insofern, als die unpolare Grenzstruktur ein π -Elektronenpaar mehr enthält. Der alternierende Bindungscharakter müßte deshalb in einem Phenylpolyenalazinhalbmolekül vorherrschend sein. In unseren bisherigen Überlegungen galt die Voraussetzung der Gleichheit der Energieinhalte der mesomeren Grenzstrukturen. In Wirklichkeit unterscheiden sich aber infolge des unsymmetrischen Aufbaues eines Phenylpolyenalazinhalbmoleküls die beiden polaren Grenzstrukturen in ihrem Energieinhalt. Die polaren Strukturen IIa, bzw. IIIa sind energieärmer als die Strukturen IIb und IIIb, daher muß die Anteiligkeit am Grundzustand für IIa und IIIa größer, für IIb und IIIb kleiner sein. Dies ist gleichbedeutend mit einer weiteren Verstärkung des alternierenden Bindungscharakters. Der durch die Mesomerieformeln II und III dargestellte

π -Elektronenzustand ließe sich auch durch die Formel IV zum Ausdruck bringen. In ihr treten gleichzeitig an den beiden N-Atomen negative, an den beiden benachbarten C-Atomen und an den Phenylkernen positive Partialladungen auf.

2) Ein Stickstoffatom besitzt eine schwächere Elektronegativität als ein Sauerstoffatom. Aus diesem sowie den unter 1) erwähnten Gründen muß das "Gewicht" der polaren Strukturen in einem Phenylpolyenalazinhalbmolekül wesentlich geringer sein als in einem Phenylpolyenaldehydmolekül. Die Strukturen II, III, IV (Abb. 6) lassen erkennen, daß der unpolare Anteil in einem Phenylpolyenalazinhalbmolekül bedeutend höher sein wird als in einem entsprechenden Phenylpolyenaldehydmolekül. Beide Verbindungsklassen zeigen den Effekt der positiven Solvatochromie, dessen Ursache in beiden Fällen ein stärkerer Bindungsausgleich infolge Vergrößerung des Anteiles der polaren Strukturen ist. Unter der Voraussetzung, daß die Konjugation der Phenylpolyenalazinmoleküle in der Mitte der Kette unterbrochen wäre, müßten diese also auf Grund ihres stärker alternierenden Bindungscharakters im Vergleich zu den isoelektronischen Phenylpolyenaldehyden kürzerwellig absorbieren. Die

Wellenlängen für die Absorptionsmaxima sind aber gegenüber denjenigen der Phenylpolyenaldehyde bathochrom verschoben. (Anm.) Die Differenz beträgt, wie aus Tabelle 4 entnommen werden kann, für mehrere Vinyloge ca. 60 m μ . Dieses experimentelle Ergebnis findet seine Erklärung darin, daß das "Gewicht" einer Struktur, nämlich das der unpolaren Struktur I sehr groß ist. Dies ist auch sehr leicht einzusehen aus folgendem Grund: Je größer in den Grenzstrukturen II, III, bzw. IV der unpolare Anteil wird, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit einer Konjugationsausbildung entlang der ganzen Kette. Die Verlängerung der konjugierten Kette auf die doppelte Länge ist mit einem Gewinn an Mesomerieenergie verbunden. Die durchschnittliche Wellenlängendifferenz pro Doppelbindung ist bei den Phenylpolyenalazinen (19,5 m μ) dieselbe wie bei den Diphenylpolyenen (19,3 m μ). Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima der Phenylpolyenalazine sind um durchschnittlich 33 m μ gegenüber denen der Diphenylpolyene hypsochrom verschoben (Tab. 4).

Die Phenylpolyenalazine besitzen also in Bezug auf die Verteilung der π -Elektronen Diphenylpolyencharakter. Die unpolare Grenzstruktur I, die auch als Registrierformel geschrieben wird, darf als Ausdruck für die wahrscheinlichste π -Elektronenverteilung im Phenylpolyenalazinmolekül angesehen werden. Ihre Beteiligung am Grundzustand des Moleküls dürfte prozentual ungefähr genauso hoch sein wie bei den Diphenylpolyenen. Die polaren Grenzstrukturen II, III bzw. IV sind nur zu einem geringen Grad am Grundzustand des Moleküls beteiligt. Sie veranschaulichen die stärkere Elektronegativität der N-Atome (im Vergleich zu den C-Atomen), die die Ursache einer im Bereiche der Azingruppe

Anm.: Die experimentellen Oszillatorenstärken und Extinktionskoeffizienten sind sowohl für Phenylpolyenalazinhalbmoleküle als auch für Phenylpolyenalazinmoleküle mit durchlaufender Konjugation gleich groß, da die Anzahl von Halbmolekülen in der Lösung doppelt so hoch ist wie die Anzahl normaler Phenylpolyenalazinmoleküle. Diese Größen können daher in einem solchen Fall nicht zur Beurteilung der Strukturen herangezogen werden.

Tabelle 4a

Reinspektren der vergleichbaren Phenylpolyenalazine, Diphenylpolyene, Phenylpolyenaldehyde und des ungestörten Elektronengases

Wellenlängen $\lambda_{\max}$ in μ , Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\max}$ in cm^{-1} ,
Störenergien V_0 in eV, Anregungsenergien E_A in eV.

Verbindungsklasse	n	j	N	$\lambda_{\max}$	$\tilde{\nu}_{\max} \cdot 10^{-3}$	V_0	E_A
Phenylpolyenalazine	0	6	12	300	33,4	2,85	4,14
	1	8	16	350	28,6	2,55	3,54
	2	10	20	383	26,2	2,43	3,24
	3	12	24	415	24,1	2,30	2,99
Diphenylpolyene	2	6	12	334	30,0	2,44	3,71
	4	8	16	378	26,5	2,30	3,28
	6	10	20	417,5	24,0	2,16	2,97
	8	12	24	450	22,2	2,07	2,76
Phenylpolyenaldehyde	0	3	6	245	40,9	2,71	5,06
	1	4	8	289	34,6	2,42	4,30
	2	5	10	324	30,9	2,26	3,83
	3	6	12	353	28,4	2,18	3,52
	4	7	14	380	25,6	2,09	3,26
	5	8	16	407	24,7	2,01	3,05
Elektronengas (ungestört)	0	3	6	440	22,7	-	2,82
	1	4	8	570	17,6	-	2,18
	2	5	10	700	14,3	-	1,77
	3	6	12	825	12,2	-	1,50

Tabelle 4b Durchschnittliche Wellenlängendifferenz/Doppelbindung

Phenylpolyenalazine	Diphenylpolyene	Phenylpolyenaldehyde	ungestörtes Elektronengas
19,5 μ	19,3 μ	36 μ	128 μ

auftretenden Potentialmulde ist und die zur Vergrößerung der Störung der freien Beweglichkeit der π -Elektronen entlang der Kette beiträgt.

In den angeregten Zuständen verschiebt sich nach FÖRSTER (125) das Beteiligungsverhältnis zwischen den unpolaren und polaren Strukturen zugunsten der energiereicheren, in unserem Falle also der polaren Strukturen. (Vergleiche auch R.S. MULLIKEN, J.chem.Physics 7,14,20,21 (1939)). In Übereinstimmung mit der FÖRSTER'schen Theorie befinden sich die Versuche von LIPPERT (129). Er ermittelte auf experimentellem Wege die Dipolmomente verschiedener Verbindungen (z.B. des 4-Dimethylamino-4'-nitrostilbens) im Anregungszustand aus der Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptions- und Fluoreszenzbanden.

Die Betrachtung der in der Abb. 5 dargestellten Reinspektren der Phenylpolyenalazine zeigt, daß die Absorptionsbanden der kurzkettigen Vinylogen keine, die der länger-kettigen Vinylogen nur eine schwach angedeutete Feinstruktur enthalten. Im Vergleich dazu bestehen die Reinspektren der Diphenylpolyene aus 3 scharfen Bandenmaxima, die umso stärker ausgeprägt sind, je größer die Anzahl der Doppelbindungen ist, m.a.W. je idealer die Coplanarität und Starrheit der Moleküle durch die zunehmende Mesomeriestabilisierung mit wachsender Kettenlänge ist (130). Ganz allgemein wird als Ursache des Nichtvorhandenseins einer Schwingungsstruktur nach G.N. LEWIS und M.CALVIN (131) das Auftreten von leicht anregbaren Torsionsschwingungen angenommen, die größere Molekülteile gegeneinander ausführen. Auch KORTÜM und DRESEN (132) haben an zahlreichen aromatischen Kohlenwasserstoffen, bei denen Teile des π -Elektronensystems Torsionsschwingungen ausführen können, eine Auslöschung der Schwingungsstruktur beobachtet. Man hält es für wahrscheinlich, daß je nach der Größe der augenblicklichen Verdrehung die Energiedifferenzen zwischen den Grundtermen und den Anregungstermen verschieden groß sind. Auf diese Weise könnte eine Verbreiterung der Bande und damit eine Aufhebung der Schwingungsstruktur erfolgen. Bei tiefen Tempe-

raturen ist die Anregungswahrscheinlichkeit für Torsionsschwingungen gering, deshalb kann hier die Schwingungsstruktur wieder stark hervortreten (109). In den Phenylpolyenalazinmolekülen besitzt die Bindung zwischen den beiden N-Atomen infolge der im Bereiche dieser Atome auftretenden Potentialmulde und der damit verbundenen Störung der Konjugation einen viel stärker ausgeprägten Einfachbindungscharakter als die formalen C-C-Einfachbindungen der Registrierformel. Zudem ist die Bindungsenergie einer N-N-Einfachbindung mit 40 kcal - wohl infolge grösserer Abstoßungskräfte der beiden freien Elektronenpaare - um die Hälfte kleiner als die Bindungsenergie einer C-C-Einfachbindung mit 80 kcal (Bindungsenergie für eine N=N-Doppelbindung: 100,3 kcal) (133)(134). Es liegt daher durchaus im Bereiche der Möglichkeit, daß im Phenylpolyenalazinmolekül die schwächste Bindung, nämlich die N-N-Bindung mit den beiden sich gegeneinander drehenden Molekülhälften zu Torsionsschwingungen angeregt wird. Die Koplanarität des Phenylpolyenalazinmoleküls wäre deshalb geringer als die eines Diphenylpolyenmoleküls, so daß keine reine All-trans-Struktur mehr vorliegt. Aus den Messungen ZECHMEISTERS (181) an Carotinoiden geht hervor, daß eine Koplanaritätshinderung zu einer kurzwelligen Verschiebung der Hauptabsorptionsbande führen kann, wobei eine Auslöschung der Feinstruktur zu beobachten ist. Der Effekt der Hypsochromie, den die Phenylpolyenalazine gegenüber den Diphenylpolyenen zeigen, wäre also auch vom Standpunkt der soeben erfolgten Ausführungen und erörterten experimentellen Ergebnisse aus betrachtet, ohne weiteres zu verstehen (174).

Nun könnte jedoch die Ausbildung von Solvatationseffekten als eine weitere mögliche Ursache für die Aufhebung der Schwingungsstruktur angesehen werden. Insbesondere wäre eventuell eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem CH_2Cl_2 und den N-Atomen der Phenylpolyenalazine in Erwägung zu ziehen. In Übereinstimmung mit dieser Annahme stünde die sehr gute Löslichkeit der Phenylpolyenalazine in

diesem Lösungsmittel (In Heptan und in Benzol sind die Phenylpolyenalazine fast unlöslich). Die Wechselwirkungskräfte zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den gelösten Molekülen führen unter Umständen zu den verschiedenartigsten gegenseitigen Beeinflussungen. So kann beispielsweise im Grund- und im angeregten Zustand ein graduell unterschiedlicher Bindungscharakter zwischen den beiden Molekülarten vorhanden sein. Daraus ergeben sich eventuell Änderungen der Konfiguration, der Mesomerieenergie einer konjugierten Kette oder der Bindungsstärke zwischen denjenigen Atomen, die sich mit den Lösungsmittelmolekülen in Wechselwirkung befinden. Auch eine Lockerung der Übergangsverbote wäre in Erwägung zu ziehen. Es ist unschwer einzusehen, daß derartige in der Lösung sich abspielende Effekte, die den Energieinhalt des gelösten Moleküls verändern, bestimmend sind für die Form und Ausgeprägtheit der Schwingungsstruktur einer Absorptionsbande.

3. Die Furylpolyenalazine

Die Absorptionsmaxima der Furylpolyenalazine sind gegenüber denen der Phenylpolyenalazine bathochrom verschoben, sie unterscheiden sich kaum von den $\lambda_{\max}$ -Werten der Diphenylpolyene. Die Gründe für die Unterschiedlichkeit im spektrographischen Verhalten beim Austausch eines endständig gebundenen Phenylringes durch einen Furylring sind von KRAUSS und SCHNEIDER (50) am Beispiel der entsprechenden Polyenaldehyde und Polyenketone schon in einer früheren Arbeit eingehend behandelt worden.

Das Ergebnis unserer Diskussion über die π -Elektronenverteilung, die Grenzstrukturen und den Bindungscharakter in den Grund- und in den Anregungszuständen der Phenylpolyenalazine besitzt grundsätzlich auch für die Furylpolyenalazine Gültigkeit. Im folgenden soll nun die Frage der unterschiedlichen Beeinflussung der π -Elektronenstruktur der Resonanzkette etwas näher erörtert werden, die bedingt

ist durch die verschiedenartige Konstitution der endständigen Ringe, des Phenylringes und des Furylringes.

Pro Phenylkern bezogen wir 2 Doppelbindungen in das konjugierte π -Bindungssystem ein, die dritte Doppelbindung blieb in erster Näherung unberücksichtigt, wir faßten sie als eine Elektronengasverzweigung auf. Auf diese Weise nimmt der Phenylkern formal als Dien an der Resonanz der π -Elektronenwolke teil. Als Begründung für diese schon von KRAUSS und SCHNEIDER geforderte Behandlung des Phenylkernes zitieren wir die Ausführung dieser Autoren wörtlich: "Ein solches Zerschneiden des aromatischen Kernes muß, ebenso wie das Hinzuzählen von zwei Bindungslängen an den Enden des Resonators, fürs erste als grobe Willkür erscheinen, versteht sich aber aus der Behandlung des Problems im Sinne KUHNS als unverzweigtes eindimensionales Elektronengas". Infolge der hohen Aromatisierungsenergie des Benzolkernes von 36 kcal werden die 2 π -Bindungen vorwiegend vom aromatischen Bindungssystem beansprucht, ihre Beteiligung am Elektronenzustand der Polyenkette ist stark eingeschränkt. Das aromatische Ringsystem zeigt die Tendenz, seinen aromatischen Charakter beizubehalten. Im Bereiche der beiden endständigen Phenylkerne sind deshalb im Vergleich zur potentiellen Energie der π -Elektronen der Polyenkette Potentialmulden vorhanden, die einen gewissen Elektronensog auf die π -Elektronen der Resonanzkette ausüben. Dies führt zu einer Hypsochromie der Diphenylpolyene oder der Phenylpolyenalazine gegenüber einem Polyensystem, welches anstelle eines Phenylringes zwei konjugierte Kettendoppelbindungen oder eine Atomgruppierung mit ausgeprägter Dien-Eigenschaft enthält.

Die Mesomerieenergie bzw. Aromatisierungsenergie des Furankernes beträgt ca. 17 kcal, da sich das freie Elektronenpaar des Sauerstoffes nicht sonderlich stark an einer "aromatischen" Resonanz des Fünfringes beteiligt. Alle oxoniumartigen zwitterionischen Grenzstrukturen sind energiereicher als die unpolare Grenzstruktur. Die Antei-

lichkeit dieser Struktur ist am stärksten, deshalb wird sie auch als Registrierformel geschrieben. Der Furan-kern besitzt also einen ausgeprägten Dien-Charakter, (Diensynthesen mit Maleinsäureanhydrid). Die Potentialmulde der Resonanzkette eines Furylpolyenalazins im Bereich der Furylringdoppelbindungen ist infolgedessen nicht so tief wie diejenige des entsprechenden Phenylpolyenalazins im Bereich eines Phenylkernes. Eine somit sich ergebende größere Beweglichkeit der π -Elektronen des Furylringes im Sinne einer stärkeren Teilnahme an der Schwingung der π -Elektronenwolke entlang des σ -Gerüstes der Polyenkette bedeutet aber im Vergleich zu den Phenylpolyenalazinen eine Schwächung des alternierenden Bindungscharakters der Resonanzkette. Die nunmehr größere Delokalisierungsenergie für die konjugierte Kette und der größere Bindungsausgleich stellen gemäß der MO-Theorie die Ursache dar für ein stärkeres Zusammenrücken der π -Elektronenterme. Es findet auf diese Weise die - im Vergleich zu den Phenylpolyenalazinen - erfolgende bathochrome Verschiebung der langwelligen Hauptabsorptionsbande der Furylpolyenalazine ihre Erklärung. Die Wellenlängendifferenz: Furylpolyenalazin - Phenylpolyenalazin beträgt im Durchschnitt ca. 32 m μ .

Die wichtigsten Grenzstrukturen der Furylpolyenalazine finden wir in den Formeln I-III der Abb. 7 dargestellt. Sie entsprechen den Strukturen der Phenylpolyenalazine. Als energieärmste Grenzstruktur darf - ebenso wie bei den Diphenylpolyenen und den Phenylpolyenalazinen - die unpolare Struktur I gelten. Der ausgeprägte Polyencharakter der Furylpolyenalazine ist auf den wahrscheinlich sehr hohen Beteiligungsgrad dieser Struktur am Grundzustand des Moleküls zurückzuführen. Das Anteiligkeitsverhältnis der übrigen Strukturen wird wohl - von kleineren Unterschieden abgesehen - ungefähr dasselbe sein wie bei den Phenylpolyenalazinen. In Analogie zu den Phenylpolyenalazinen beziehen wir in die Resonanzkette pro Furylkern 2 π -Bindungen so wie jeweils eine zusätzliche volle Bindungslänge ein. So

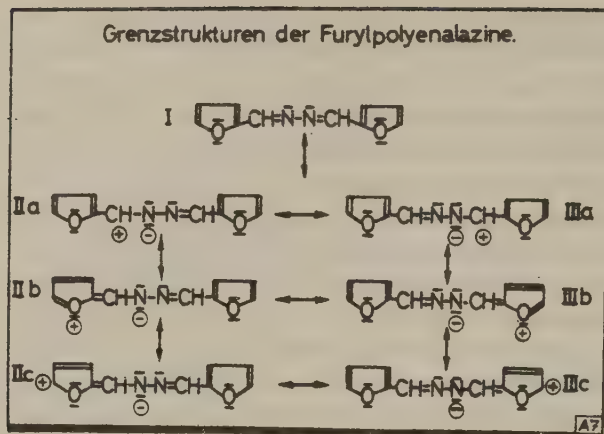


Abb. 7: Die Grenzstrukturen der Furylpolyenalazine

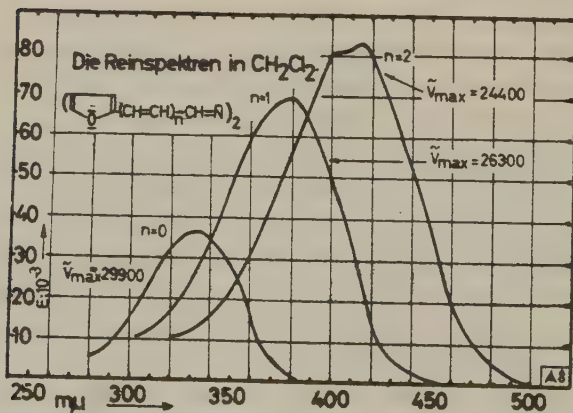


Abb. 8: Die Reinspektren der Furylpolyenalazine

erhalten wir dann Werte für die Störenergien, die vergleichbar sind mit denjenigen der Diphenylpolyene und Phenylpolyenalazine.

Die Reinspektren der Furylpolyenalazine wurden bei $\sim 22^{\circ}\text{C}$ in CH_2Cl_2 vermessen. Aus der Abb. 8 sind der Verlauf und die Intensität der Banden von $n=0-2$ ersichtlich. In den Tabellen 5a und 5b finden wir die wichtigsten Bandendaten sowie die Werte für die Energiegrößen, die sich aus den Bandendaten ableiten lassen. Zum Vergleich haben wir auch die Werte der entsprechenden Phenylpolyenalazine und Diphenylpolyene mit in die Tabellen aufgenommen.

Wie zu erwarten ist, befolgen auch die Furylpolyenalazine die $\lambda_{\text{max}} = f\sqrt{N}$ -Beziehung (Siehe Abb. 27). Die Wellenlängendifferenz zwischen den jeweiligen isoelektronischen Vinylogen der Phenylpolyenalazine und der Furylpolyenalazine wird mit größer werdendem n kleiner, ein sehr plausibles Ergebnis, welches einfach auf die Tatsache zurückzuführen ist, daß mit wachsender Kettenlänge der prozentuale Anteil der endständigen Ringe an der Gesamtkette kleiner wird; damit ist aber auch die unterschiedliche Konstitution der verschiedenen Ringsysteme von immer geringerem Einfluß auf die spektralen Eigenschaften der konjugierten Kette. Für sehr lange Ketten müßten sich die Absorptionswellenlängen der verschiedenen Polyensysteme, die sich nur in der Art ihrer endständigen Ringe unterscheiden, einem gemeinsamen Grenzwert annähern. Für die Wellenlängendifferenzen zwischen den analogen Furylpolyenalazinen und Phenylpolyenalazinen erhalten wir folgende Werte: Furfurolazin-Benzalazin: 40 $\text{m}\mu$, Furylacroleinazin-Zimtaldehydazin: 30 $\text{m}\mu$, Furylpentadienalazin-Phenylpentadienalazin: 27 $\text{m}\mu$.

Die Oszillatorenstärken aller 3 Verbindungsklassen sowie deren linearer Anstieg mit zunehmender Anzahl der π -Elektronen haben - wie aus Tabelle 5a und der Abb. 23) ersichtlich ist - ungefähr dieselbe Größe. Diese auch im Hinblick auf die Oszillatorenstärke der Komplexe festgestellte Tatsache läßt den Schluß zu, daß die Oszillatoren-

Tabelle 5a

Reinspektren der vergleichbaren Furylpolyenalazine, Phenylpolyenalazine und Diphenylpolyene

Wellenlängen $\lambda_{\max}$ in μ , Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\max}$ in cm^{-1} ,
Oszillatorenstärken f , Extinktionskoeffizienten ϵ , Anzahl
der Doppelbindungen j , Anzahl der Resonanzelektronen N .

Lösungsmittel: CH_2Cl_2

Verbindungsklasse	n	j	N	$\lambda_{\max}$	$\tilde{\nu}_{\max} \cdot 10^{-3}$	f	f/j	$\epsilon_{\max}$
Furylpolyenalazine	0	6	12	340	29,4	0,80	0,133	36500
	1	8	16	380	26,35	1,50	0,188	69500
	2	10	20	410	24,40	1,81	0,181	83700
Phenylpolyenalazine	0	6	12	300	33,50	0,87	0,145	36000
	1	8	16	350	28,60	1,50	0,188	63000
	2	10	20	383	26,12	1,84	0,184	84000
Diphenylpolyene	2	6	12	334	30,0	0,95	0,158	38200
	4	8	16	378	26,50	1,40	0,175	90000
	6	10	20	417,5	24,00	1,83	0,183	118000

Tabelle 5b

Reinspektren der vergleichbaren Furylpolyenalazine, Phenylpolyenalazine und Diphenylpolyene

Die Anregungsenergien E_A und die Störenergien V_0 (in eV)

	Furylpolyenalazine			Phenylpolyenalazine			Diphenylpolyene		
n	0	1	2	0	1	2	2	4	6
j	6	8	10	6	8	10	6	8	10
N	12	16	20	12	16	20	12	16	20
V_0	2,37	2,24	2,19	2,85	2,55	2,43	2,42	2,29	2,14
E_A	3,65	3,26	3,02	4,14	3,54	3,24	3,71	3,28	2,97

stärke doch weitgehend ein Maß darstellt für die Anzahl der Resonatoren einer konjugierten Kette. In Übereinstimmung hiermit befinden sich die Anschauungen von W.KUHN, H.KUHN und von BRAUDE (94), wonach die Oszillatorenstärke eines konjugierten Systems umso größer ist, je länger die Resonanzkette ist. Eine längere konjugierte Kette stellt ein größeres "Zielgebiet" dar. Es ist deshalb die Trefferwahrscheinlichkeit für die mit den π -Elektronen in Wechselwirkung tretenden Photonen größer. Die Oszillatorenstärken konjugierter Systeme sind bei gleicher Anzahl von Resonatoren nur in geringerem Maße abhängig von der π -Elektronenstruktur bzw. vom Grad der Polarisierung des Moleküls. Wie neuerdings SCHEIBE (176) auf Grund der experimentell ermittelten Oszillatorenstärken verschiedener Cyanine zeigen konnte, wird die Größe der f-Werte auch beeinflusst durch die Konfiguration des Moleküls, durch sterische Effekte und durch die Lage der Absorptionswellenlänge.

Die Extinktionskoeffizienten der Furylpolyenalazine und der Phenylpolyenalazine unterscheiden sich kaum voneinander, obwohl diese Größe bei gleichbleibender Oszillatorenstärke sehr variabel sein kann, je nachdem wie groß die Einflüsse sind, denen das Molekül durch die Temperatur, durch die Polarität des Lösungsmittels usw. unterworfen ist (Siehe Tab. 5a und Abb. 25, 26).

Ebenso wie bei den Phenylpolyenalazinen ist auch bei den Furylpolyenalazinen die Schwingungsstruktur fast vollständig aufgehoben. Über die möglichen Ursachen für das Vorhandensein einer Schwingungsstruktur ist im Kapitel "Reinspektren der Phenylpolyenalazine" ausführlich berichtet worden.

Die Anregungsenergie E_A und die Störenergien V_0 der Furylpolyenalazine sind kleiner als die der Phenylpolyenalazine, etwa so groß wie diejenigen der analogen Diphenylpolyene (Tab. 5b). Für sehr lange Ketten scheinen gemäß der Funktion

$\lambda_{\max} = f\sqrt{N}$ die Störenergien einem Minimum zuzustreben (Siehe auch Abb. 28-30).

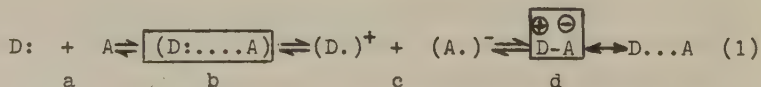
B) Komplexspektren

1) Die Diphenylpolyene

Die Einwirkung starker LEWIS-Säuren, z.B. von SbCl_5 , AlCl_3 , BF_3 auf Polyenverbindungen (LEWIS-Basen, Elektronendonatoren) führt zur Bildung σ -artiger, semipolarer Dipolkomplexe (Zwitterionische Komplexe, Betainkomplexe, σ -Komplexe).

Nimmt ein "Kokatalysator" noch als dritter Reaktionspartner an der Komplexbildungsreaktion teil, so können Ionenkomplexe entstehen (Heteropolare Komplexe, kationische σ -Komplexe).

Die sehr ausgeprägte Elektronenacceptoreigenschaft des SbCl_5 beruht auf seiner Tendenz zur Ausbildung eines Elektronendodezetts. Hierbei wird das $5d_{x-z}$ -Niveau unter Bildung einer oktaedrischen Struktur für das Acceptormolekül besetzt. Unter dieser Voraussetzung bewirkt das SbCl_5 bei den Diphenylpolyenen die Aufrichtung einer C=C-Doppelbindung der Resonanzkette und deren Umwandlung in eine σ -Bindung zwischen dem Donator und dem Acceptor. Wahrscheinlich entsteht zunächst ein Begegnungskomplex (b), sodann erfolgt ein Elektronenübergang vom Donator auf den Acceptor (c). Die als Zwischenstufe entstehenden Radikationen gehen unter Absättigung ihrer Spinmomente eine kovalenzartige, bzw. semipolare Bindung ein (d):



Die positive Ladung verteilt sich über die durch die Adduktbildung verkürzte Resonanzkette des Diphenylpolyenmoleküls. Die π -Elektronenverteilung, die in einem durch Komplexbildung polarisierten Diphenylpolyenmolekül vorhanden ist, wird durch zwitterionische Grenzstrukturen dargestellt (Siehe Strukturen V, VII). Zwischen diesen herrscht Ladungsresonanz, ähnlich derjenigen eines Cyaninfarbstoffes. Allerdings ist die Ladungsresonanz der Diphenylpolyenkomplexe noch mit einer

gewissen Unsymmetrie behaftet, da ja die jeweiligen Grenzstrukturen Va und VIIa energieärmer und demzufolge am Komplexzustand stärker beteiligt sind. Dennoch liegt das Elektronengas der Diphenylpolyenkomplexe - wie die geringeren Störenergien es zeigen - energetisch schon in der Nähe des Zustandes des ungestörten, eindimensionalen Elektronengases im Sinne von H.KUHN (siehe Abb. 27 und 28 sowie Tab.9). Die Delokalisation der π -Elektronen mit der Tendenz zur Ausbildung eines $1\frac{1}{2}$ -fach Bindungscharakters ist nahezu vollständig. Die Einwirkung stark elektrophiler Agentien wie FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren, die darstellen, führt also zu einer grundlegenden Änderung der π -Elektronenverteilung. Die unpolaren Grenzstrukturen sowie der alternierende Bindungscharakter verschwinden, es treten dafür zwei polare Grenzstrukturen auf, die den Komplexgrundzustand des Moleküls bestimmen und ihm einen cyaninartigen Charakter verleihen. Dies findet seinen Ausdruck in einer stark bathochromen Verschiebung der langwelligen sehr intensiven Hauptabsorptionsbande. Auf diese Tatsache wurde schon von KRAUSS und GRUND (43)(44)(113) hingewiesen. Je höher der Grad der Delokalisation der π -Elektronen ist, desto größer dürfte auch die Mesomerieenergie der betreffenden Verbindung sein. Dieser Umstand würde - gemäß der MO-Theorie (135) oder gemäß dem VB-Verfahren - zu einer stärkeren energetischen Stabilisierung des Grundzustandes führen im Vergleich zu einem iso- π -elektronischen System, welches eine geringere Mesomerieenergie besitzt; gleichzeitig sollte aber der angeregte Zustand energetisch noch mehr gesenkt sein. Es würde also ein stärkeres Zusammenrücken der einzelnen Energieterme erfolgen, insbesondere wäre die Anregungsenergie E_A für den ersten Elektronensprung $N/2 \rightarrow N/2 + 1$ kleiner. FÖRSTER (125) und ebenso auch SKLAR (136) nehmen bekanntlich an, daß im Grundzustand die Anteiligkeit der energieärmeren Grenzstrukturen größer ist, im angeregten Zustand sollen sich dagegen Zahl und Beteiligungsgrad der energiereicheren Strukturen stark erhöhen.

In der Betrachtungsweise des SCHEIBE'schen Phänomens der H-Ähnlichkeit des ersten angeregten Zustandes (138) würden - wie bereits im Kapitel "Reinspektren der Diphenylpolyene" ausführlich dargelegt - die Unterschiede in den Mesomerieenergien der verschiedenen iso- π -elektronischen Verbindungen nur eine Veränderung der Lage der Energieniveaus des Grundzustandes zur Folge haben, da ja nach SCHEIBE der erste angeregte Zustand für alle organischen Verbindungen eine gleich hohe und konstante Energielage einnehmen soll (siehe auch Abb. 29).

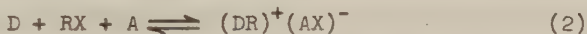
Die langwellige Verschiebung der Hauptabsorption eines konjugierten Systems infolge der Polarisierung des Donatormoleküls durch Komplexbildung ist nahe verwandt dem Effekt der positiven Solvatochromie (139)(140). Diese drückt sich in einer Bathochromie aus, wenn das betreffende konjugierte System in ein Lösungsmittel höherer DK übergeführt wird. Hier findet eine Polarisierung der Polymoleküle durch die sie umgebenden polaren Lösungsmittelmoleküle statt (141)(142). Es erfolgt hier ebenfalls ein stärkerer Bindungsausgleich in Richtung des frei beweglichen ungestörten Elektronengases. Die Ursache und die Art der Polarisierung sind jedoch im allgemeinen in beiden Fällen verschieden. Die Polarisierung infolge Komplexbildung beruht hauptsächlich auf dem sog. induktiven Effekt, den der an das Donatormolekül gebundene Acceptor verursacht, er kann nun über das kovalente Bindungssystem des betreffenden Donatormoleküls wirken, ist infolgedessen also ein intramolekularer Effekt.

Im Falle der Solvatochromie erfolgt eine Polarisierung der Polymoleküle vorzugsweise durch den sog. Feldeffekt, d.h. es werden durch die polaren Lösungsmittelmoleküle Dipolmomente in den Polymolekülen induziert. Die Wirkung dieses Effektes ist eine intermolekulare. Zwischen beiden Effekten ist ein steter Übergang vorhanden (z.B. Wasserstoffbrückenbindung).

Die thermodynamische Stabilität der Polymoleküle mit

FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren ist umso größer, je stärker die Elektronenaffinität des Acceptors, je kleiner die Ionisierungsenergie des Donatormoleküls und je größer die Anziehungswchselwirkung zwischen Donator und Acceptor ist. Infolgedessen werden die Komplexe mit zunehmender Resonanzkettenlänge des Polyens thermodynamisch stabiler, da die Differenzen zwischen oberstem besetzten Grundterm und erstem angeregten Term und damit auch die Ionisierungsenergie in dieser Reihenfolge kleiner werden. Die Größe der Stabilität derartiger Komplexaddukte mit FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren geht sowohl aus der Größe der Bildungskonstanten (siehe Kapitel "Gleichgewichte") als auch aus der Höhe der elektrischen Dipolmomente hervor. Diese wurden von verschiedenen Autoren experimentell ermittelt (143)(144)(145).

Die Einwirkung von $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{SbCl}_5$ auf die Diphenylpolyene führt unserer Annahme gemäß zur Bildung eines Ionenkomplexes:



D = Donator (Diphenylpolyenmolekül), A = Acceptor (SbCl_5),
RX = "Kokatalysator" (CH_3COCl).

Die Untersuchung der Komplexbildungsreaktion des Phenylundekapentaenals mit $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{SbCl}_5$ durch KRAUSS und KONSTANTOUROS (51) führte zu dem Ergebnis, daß primär die Bildung eines Dipol-Addukt-komplexes mit SbCl_5 am Carbonylsauerstoff stattfindet. In einer Sekundärreaktion setzt sich der semipolare Komplex mit dem CH_3COCl zu dem Ionenpaarkomplex $(\text{D-CH}_3\text{-C=O})^+(\text{SbCl}_6)^-$ um. Diese Reaktionsfolge könnte eventuell auch für die Bildung des entsprechenden Ionenkomplexes bei den Diphenylpolyenen Gültigkeit besitzen. Auf spektrographischem Wege ist es jedoch nicht möglich zu entscheiden, welche Reaktionsfolge vorliegt, da die Bandenlagen und Bandenintensitäten der $(\text{DR})^+(\text{AX})^-$ -Komplexe der Diphenylpolyene im Vergleich zu den semipolaren Komplexen dieser Verbindungsklasse unverändert sind, das bedeutet aber, daß die positive Ladung sich im Falle beider Komplextypen ungefähr gleichermaßen über die Resonanzkette des im ionalen bzw. zwitterionischen Zustande sich befindlichen Donatormoleküls verteilt.

In Übereinstimmung mit diesem experimentellen Sachverhalt befindet sich die Annahme, daß ein Höchstmaß der Polarisierung des Donatormoleküls bereits dann eingetreten ist, wenn die Aufrichtung einer π -Bindung und ihre Umwandlung in eine σ -Bindung mit dem Acceptor erfolgt ist. Die zusätzliche Verwendung von CH_3COCl und Überführung in einen Ionenkomplex sowie die eventuelle Bildung eines Adduktes $\text{CH}_3\text{COCl-SbCl}_5$ mit höherem Dipolmoment vermögen praktisch keine Steigerung der polarisierenden Wirkung auf das Diphenylpolyenmolekül herbeizuführen. Die Delokalisation der π -Elektronen und der Bindungsausgleich sind schon im Dipolkomplex weitgehend cyaninartig. Die Lösung der Ionenpaarkomplexe müßte die Eigenschaft der Leitfähigkeit besitzen.

KRAUSS und GRUND (146) haben 1953 mit der spektrographischen Untersuchung der Diphenylpolyenkomplexe mit $\text{SbCl}_5 + \text{CH}_3\text{COCl}$ in CHCl_3 begonnen. Sie fanden für die Glieder $n=3-5$ gegenüber den betreffenden Reinbanden gesetzmäßige bathochrome Verschiebungen, die gekennzeichnet waren durch das Auftreten

- 1) einer Hauptabsorptionsbande beim Diphenylhexatrien
- 2) jeweils zweier Hauptabsorptionsbanden beim Diphenyloctatetraen und Diphenyldekapentaen.

Nach Art und Lage wurden diese Banden auf die Existenz von Primärkomplexen zurückgeführt.

In Weiterführung der Versuche von KRAUSS und GRUND hielten wir es für zweckmäßig, die Komplexspektren der höheren Vinylogen dieser Reihe, $n=5-7$ in CH_2Cl_2 zu vermessen (siehe Abb. 9-14, Tab. 7 u. 9). Auf diese Weise sollte es möglich sein, ein umfassendes und klares Bild der Eigenschaften und Besonderheiten der Diphenylpolyenkomplexe zu gewinnen, sowie eine gesetzmäßige Abstufung der Eigenschaften in Abhängigkeit von der Anzahl der resonanzfähigen π -Elektronen aufzuzeigen. Auch durfte angenommen werden, daß in Richtung der höheren Vinylogen eine Abnahme der Weiterreaktionsgeschwindigkeit der Komplexe gleichbedeutend mit einer Zunahme der kinetischen Stabilität der Komplexe erfolgen würde. Diese Überlegung erwies sich als richtig.

Die Methodik der experimentellen Bestimmung der Extinktionskoeffizienten, der Oszillatorenstärken und der Gleichgewichtskonstanten gestaltete sich für die Diphenylpolyenkomplexe schwierig. Es treten nämlich stets 2 Primärkomplexe gleichzeitig auf, die - in Abhängigkeit von der Konzentration - unterschiedliche und veränderliche Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeiten besitzen. Teilweise findet auch eine gegenseitige Umwandlung der Komplexe statt, die außerdem noch von der Bildungs- und Zerfallsreaktion überlagert sein kann.

Als Ursache für die kinetische Instabilität der Primärkomplexe betrachten wir die starke Ladungsverschiebung bzw. hohe Polarität der Primärkomplexe, die das Diphenylpolyenmolekül in einen sehr aktiven Zustand versetzt. Die Halbwertszeiten für die Zerfallsreaktionen der Primärkomplexe bewegten sich im Bereiche von 40 Sek. - 10 Minuten. Der Zerfall der Primärkomplexe entspricht wahrscheinlich - soweit wir dies aus den gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten entnehmen können - einer Folgereaktion mit noch vorhandenen reinen Diphenylpolyenen. Zu dieser Annahme neigen wir u.a. auch deshalb, weil in den Fällen, in welchen wir auf das Diphenylpolyen eine hohe Acceptorkonzentration einwirken lassen ($> 10^{-3}$ mol/lit.) und sich deshalb der Primärkomplex quantitativ und mit großer Geschwindigkeit bildet, keine oder nur eine relativ langsame Zerfallsreaktion stattfindet. Diese tritt aber umso stärker in den Vordergrund, je mehr wir uns dem Bereich der Gleichgewichtskonzentrationen nähern.

Die beiden scharfen Komplexbanden, die bei Einwirkung von SbCl_5 oder $\text{SbCl}_5 + \text{CH}_3\text{COCl}$ auf die höheren Diphenylpolyene auftreten, (siehe Abb. 9,10,11,12) können aus der Bandensuperposition nach bekanntem graphischem Verfahren voneinander getrennt werden, wie dies in den Abb. 13 und 14 geschehen ist. Es könnte nun angenommen werden, daß beide Komplexbanden ein und demselben Komplex zuzuordnen sind. Diese Möglichkeit kann jedoch mit Sicherheit ausgeschlossen werden und zwar aus folgendem Grund:

Es wurden zahlreiche Messungen bei verschiedenen Acceptor-konzentrationen durchgeführt. Infolge der zeitlichen Veränderung der Komplexextinktion mußte deren Verlauf für jede einzelne Wellenlänge im Abstand von 10-20 mμ messend verfolgt werden. In Intervallen von 10-20 Sekunden nach Einspritzen der Reagenslösung in die Küvette wurden die jeweiligen Extinktionswerte über eine längere Zeit hinweg registriert. Die so erhaltenen Extinktions-Zeitkurven ermöglichen die Konstruktion des gesamten Komplexspektrums. Es konnte gezeigt werden, wie sich nicht nur die Extinktionshöhe der Maxima, sondern auch das Extinktionsverhältnis der beiden Bandenmaxima in Abhängigkeit von der Zeit verschieden verändern. Ein solches Verhalten wäre aber nicht festzustellen, wenn die zwei Banden nur einem Komplex zugeordnet würden. Es müßte in diesem Fall unbedingt eine gleichzeitige Änderung der Intensität beider Banden und in derselben Richtung erfolgen. Die Messungen, die der Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten für die Komplexbildungsreaktionen dienten, zeigen aber eindeutig, daß jede der beiden Komplexbanden einem 1:1-Anlagerungszustand des Acceptors an eine bestimmte C=C-Doppelbindung entspricht.

Je nach Höhe der vorgegebenen Acceptorkonzentrationen sind die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeiten der kürzerwellig absorbierenden Komplexe I entweder kleiner oder auch größer als diejenigen der längerwellig absorbierenden Komplexe II. Sie können aber auch ungefähr gleich groß sein. Mit Hilfe besonderer Näherungsverfahren (84) und Extrapolationsverfahren gelingt es auch, das Komplexspektrum auf die Extinktionshöhe und das Extinktionsverhältnis zu rekonstruieren, die es haben müßte, wenn keine Weiterreaktion der Komplexe zu Folgeprodukten stattgefunden hätte. Besonders einfach und mit geringem Fehler gestaltet sich die Rekonstruktion dann, wenn 1) die Reaktionsgeschwindigkeiten für beide Komplexe gleich groß sind und 2) die Zerfallsgeschwindigkeiten der Komplexe sehr viel kleiner als die Bildungsgeschwindigkeiten sind.

Folgende charakteristische Reaktionsverläufe konnten wir

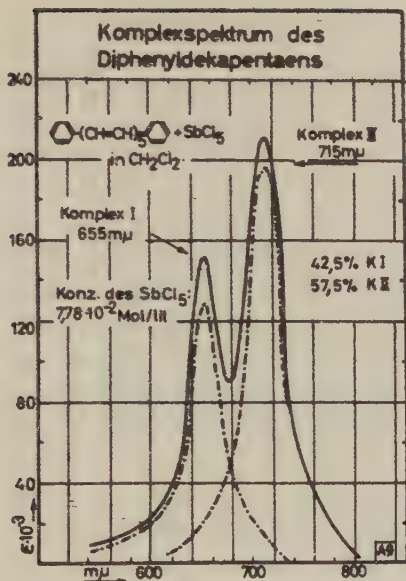


Abb. 9.

Diphenyldekapentaenkomplexe I und II
 $(\text{SbCl}_5)_0 = 7,78 \cdot 10^{-2}$
 Mol/lit

Kein Grundpolyen mehr
 im Gleichgewicht
 vorhanden.

Ausgezogene Kurve:
 Gemessenes Spektrum.
 Gestrichelte Kurve:
 Aus den Superpositionskurven
 eliminierte
 Spektrenkurven.

Abb. 10.

Diphenyldekapentaenkomplexe Ia und II.

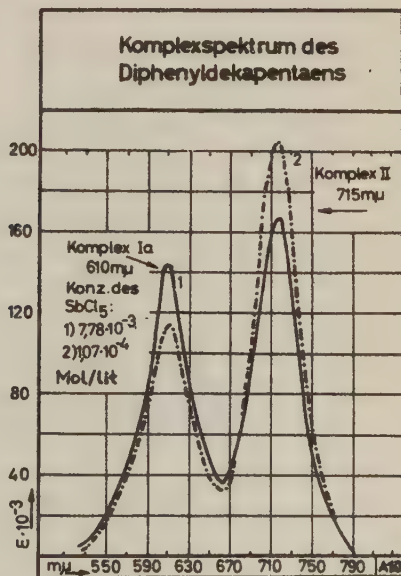
$(\text{SbCl}_5)_0 = 7,78 \cdot 10^{-3}$ Mol/lit
 (ausgezogene Kurve)

$= 1,07 \cdot 10^{-4}$ Mol/lit.
 (gestrichelte Kurve)

Verteilung:

Komplex I 47 (42,5) %

Komplex II 53 (57,5) %



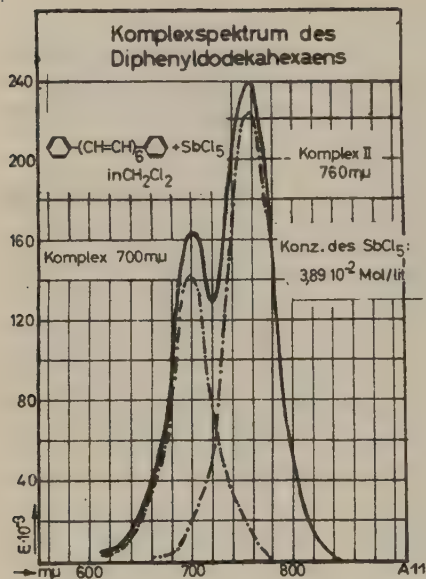


Abb. 11.

Diphenyldodekahexaen-
komplexe I und II

$(\text{SbCl}_5)_0$
 $= 3,89 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/lit}$

Verteilung:

Komplex I 41,8 %

Komplex II 58,2 %

Gestrichelte Kurven:
Aus dem Superpositi-
onspektrum rekonstru-
ierte reine Komplex-
spektren.

Abb. 12.

Diphenyltetradeka-
heptaen-

komplexe I und II

$(\text{SbCl}_5)_0$:

$= 3,93 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/lit}$

Verteilung:

Komplex I 37 %

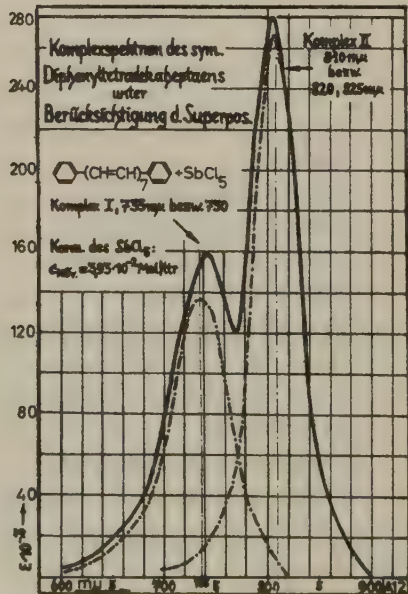
Komplex II 63 %

Ausgezogene Kurve:

Gemessenes KSP

Gestrichelte Kurve:

Aus der Superpositi-
onskurve eliminierte
Komplexspektren.



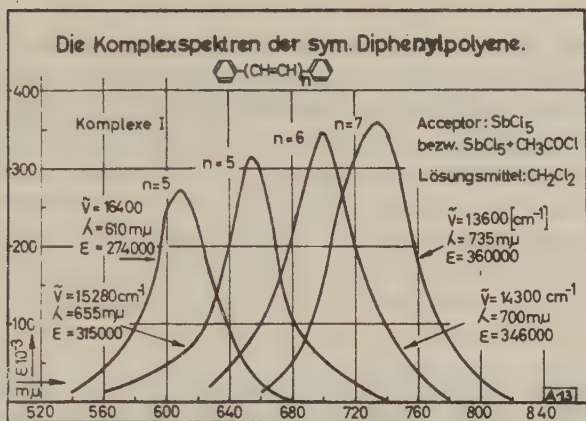


Abb. 13: Spektren der reinen Komplexe I der Diphenylpolyene ($n = 5-7$). Maximale Extinktionskoeffizienten.

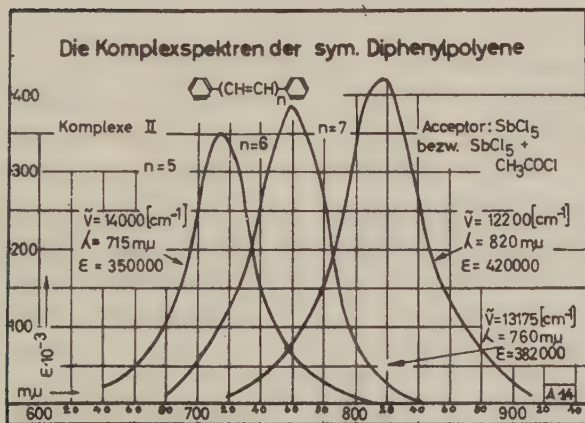


Abb. 14: Spektren der reinen Komplexe II der Diphenylpolyene ($n = 5-7$). Maximale Extinktionskoeffizienten.

feststellen:

1) Bei sehr hohen SbCl_5 -Konzentrationen ($> 10^{-3} \text{ Mol/lit}$) bildet sich sofort vollständig der kürzerwellige Komplex I und wird dann teilweise in den längerwelligen Komplex II umgewandelt, bis sich ein nahezu konstantes Verhältnis zwischen den beiden Komplexen einstellt. Eine Weiterreaktion der Komplexe zu Sekundärprodukten erfolgt dann kaum oder nur noch sehr langsam, da ja praktisch eine quantitative Umsetzung des Polyens in beide Komplexe stattgefunden hat. Das reine Polyen wäre aber möglicherweise der Reaktionspartner für die Sekundärreaktion.

2) Im Bereich niedrigerer Aczeptorkonzentrationen erfolgt die Ausbildung eines Gleichgewichtszustandes zwischen Komplex und reinem Donator. Die gebildeten Komplexe haben hier die Möglichkeit, mit den im Gleichgewicht sich befindlichen reinen Diphenylpolyenen mit teilweise erheblich größerer Geschwindigkeit als im Falle 1 weiterzureagieren. Für die beiden Komplexe wird oftmals ein stationärer Zustand erreicht. Das reine Diphenylpolyen reagiert, auch nachdem sich seine Gleichgewichtskonzentration eingestellt hat, langsam weiter und konvergiert gegen eine konstante Endkonzentration. Das Verhältnis der beiden Komplexkonzentrationen ist ungefähr dasselbe wie im Falle 1. Die Komplexbildungsgeschwindigkeiten sind für beide Komplexe nahezu gleich groß, manchmal ist die Bildungsgeschwindigkeit für Komplex I größer.

3) Die zusätzliche Verwendung eines Kokatalysators wie beispielsweise CH_3COCl bewirkt eine Änderung der Reaktionsverhältnisse. Die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeiten des längerwelligen Komplexes II sind in diesem Fall größer als die des Komplexes I. Es findet bei höheren Aczeptorkonzentrationen eine partielle Umwandlung des längerwellig absorbierenden Komplexes II in den kürzerwellig absorbierenden Komplex I statt. Das sich einstellende Verhältnis der beiden Komplexkonzentrationen ist jedoch wiederum ungefähr dasselbe wie in den Fällen 1 und 2. Bezüglich der Weiterreaktion der Primärkomplexe konnte hier für die Komplexe I eine größere

kinetische Stabilität beobachtet werden, also umgekehrt wie unter 1) und 2).

Die Diphenylpolyenkomplexe I und II entsprechen 2 verschiedenen Zuständen der Anlagerung des Acceptors an das Donatormolekül, sind daher also 2 isomere Komplexformen, die unabhängig voneinander sich mit dem reinen Diphenylpolyen und dem Acceptor in einem Gleichgewichtszustand befinden. In ihrer thermodynamischen Stabilität unterscheiden sich die beiden Komplexe nur in sehr geringem Maße (siehe auch Kapitel "Gleichgewichte"). Deshalb ändert sich das prozentuale Verteilungsverhältnis für die Konzentrationen der beiden isomeren Komplexformen in Abhängigkeit von den Acceptor-konzentrationen - von kleineren Schwankungen abgesehen - praktisch nicht; es ist durch die Größe des Energieinhaltes der isomeren Komplexformen festgelegt. Wie aus der Tabelle 6 und den Abb. 9 - 12 entnommen werden kann, erfolgt innerhalb der vinylogenen Reihe der Diphenylpolyene eine Verschiebung des prozentualen Verteilungsverhältnisses.

Tab. 6: Prozentuale Verteilung der Diphenylpolyenkomplexe I und II.

$\text{Ph}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{Ph}$	SbCl_5 -Konz. Mol/lit	Kplx.I in %	Kplx.II in %	$\frac{\text{Kplx.II}}{\text{Kplx. I}}$	Abb.
Diphenyldeka- pentaen	$3,9 \cdot 10^{-3}$ $7,8 \cdot 10^{-2}$	47 42,5	53 57,5	1,13 1,35	12 13
Diphenyldodeka- hexaen	$3,9 \cdot 10^{-2}$	41,8	58,2	1,39	14
Diphenyltetra- dekaheptaen	$3,9 \cdot 10^{-2}$	37	63	1,70	15

Die Bestimmung des prozentualen Verteilungsverhältnisses, so wie es sich gemäß den thermodynamischen Stabilitäten der beiden Komplexe einstellen muß, erfolgte unter Einhaltung optimaler Bedingungen, d.h. es gelangte bei allen Diphenyl-

polyenen eine hohe Antimonpentachloridkonzentration (ca. $7,8 \cdot 10^{-2}$ - $3,9 \cdot 10^{-3}$ Mol/lit) und eine niedrige Polykonzentration (ca. $1,0 \cdot 10^{-5}$ - $1,0 \cdot 10^{-6}$ Mol/lit) zur Anwendung, so daß eine momentane und vollständige Umwandlung des betreffenden Diphenylpolyens in beide Komplexe herbeigeführt werden konnte. Die Extinktion für die beiden Komplexe erreichte so innerhalb von 10 Sekunden ihren Maximalwert und blieb für jede Komplexbande bis zu 30 Minuten unverändert. Dieser Befund macht es wahrscheinlich, daß sich das Verhältnis zwischen Komplex I und II innerhalb von 10 Sekunden eingestellt hat, da eine nennenswerte Verschiebung der prozentualen Verteilung unter den erwähnten Voraussetzungen auch nach 30 Minuten nicht konstatiert werden konnte. Das Verhältnis von ca. 40:60 für die beiden Komplexe I und II erscheint auch durchaus einleuchtend, da ja - wie schon erwähnt - der langwelligere Komplex der thermodynamisch stabilere ist. Das Verhältnis der beiden Komplexe wird in Gegenwart des dritten Komplexpartners Acetylchlorid kaum geändert.

Die in den Abb. 13 und 14 dargestellten Komplexspektren wurden in der eben beschriebenen Weise ermittelt. Aus den superponierten Komplexbanden, die beide fast immer gleichzeitig, bzw. kurz hintereinander (innerhalb von 10 Sek.) auftreten, kann das prozentuale Verteilungsverhältnis zwischen den Komplexen aus diesem Grund nicht ohne weiteres bestimmt werden. Hierzu ist die Kenntnis der wahren, d.h. der maximalen Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\max}$ erforderlich (Anm.). Befände sich nur ein Komplex im Gleichgewicht mit dem reinen Diphenylpolyen, dann ergäbe sich der $\epsilon_{\max}$ -Wert rechnerisch aus

Anm.: $\epsilon_{\max}$ bzw. ϵ_{wahr} ist derjenige Extinktionskoeffizient, den eine Verbindung dann besitzt, wenn sie vollständig in ein und demselben Molekülzustand vorliegt. Das Diphenylpolyen müßte sich also vollständig in einen der beiden Komplexe umwandeln, um diesen Extinktionskoeffizienten direkt bestimmen zu können. Im Gegensatz dazu bezeichnen wir die gemessenen Extinktionskoeffizienten der Diphenylpolyene und seiner Komplexe, wenn sie sich miteinander im Gleichgewichtszustand befinden, als $\epsilon_{\text{gem.}}$. Ihre Größe bewegt sich innerhalb des Bereiches $\epsilon_{\text{gem.}} = 0$ bis $\epsilon_{\text{gem.}} = \epsilon_{\max}$ (bzw. ϵ_{wahr})

den $\epsilon_{\text{gem.}}$ -Werten. Die ϵ_{max} -Werte für die beiden - in unserem Fall gleichzeitig auftretenden - Diphenylpolyenkomplexe (Diphenyldekapentaen, Diphenyldodekahexaen, Diphenyltetradekaheptaen) konnten jedoch mit Hilfe verschiedener Extrapolations- und Näherungsverfahren (insgesamt 5 Verfahren) gewonnen werden. Die voneinander völlig unabhängigen Verfahren zeigten eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse (84). Die wesentliche Voraussetzung für ihre erfolgreiche Anwendung war die Methode der Untersuchung mehrerer vinyloger Diphenylpolyene. Diese Methode ermöglichte es, verschiedene Regeln für die Durchführung der Näherungsverfahren anzuwenden, die sich speziell auf ganze vinyloge Reihen beziehen. Es handelt sich hierbei um die Regeln, daß sowohl die Extinktionskoeffizienten als auch die Oszillatorenstärken der Verbindungen einer vinylogen Reihe nahezu lineare Funktionen der Anzahl N der Resonanzelektronen darstellen. Eine ausführliche Beschreibung der Methodik zur Ermittlung der wahren Extinktionskoeffizienten ϵ_{max} , der Oszillatorenstärken f und der Gleichgewichtskonstanten erfolgte bereits in einer früheren Arbeit (84).

Die Bestimmung des Verteilungsverhältnisses der Komplexe im Bereiche der niedrigeren Acceptorkonzentrationen, also im Gleichgewichtsbereich gestaltete sich wesentlich schwieriger. Hier mußte auf Grund der gemessenen sich zeitlich verändernden Spektren die Rekonstruktion eines Spektrums durchgeführt werden, welches einem Konzentrationsverhältnis der Komplexe entspricht, wie es sich eingestellt hätte, wenn kein Zerfall der Primärkomplexe stattgefunden hätte.

Zur Demonstration der Existenz zweier Komplexe sowie des Verlaufes derartiger Reaktionen in Abhängigkeit von der Zeit mögen 2 Versuche gemäß den Abb. 15 und 16 als Beispiele erwähnt werden:

Abb. 15. Es wurde die zeitliche Änderung der Extinktion für die beiden Maxima sowie für verschiedene andere wichtige Wellenlängen vermessen; daraus konnten die Spektren für verschiedene Zeitpunkte konstruiert werden. In der Abbildung

finden wir eine Darstellung des Spektrenverlaufes nach 5 Sekunden, nach 1 Minute, nach 1 Minute 50 Sekunden und nach 3 Minuten. Es ist deutlich zu erkennen, daß vorzugsweise bei den Reaktionen mit CH_3COCl als drittem Partner zuerst der Komplex II entsteht, der dann aber rasch zerfällt und sich hierbei teilweise in den Komplex I umlagert, bis schließlich die Konzentration für beide Komplexe einen konstanten Wert erreicht.

Abb. 16. Durch geeignete Versuchsführung gelang es beim Diphenyltetradekaheptaen zunächst nur den Komplex I (740 $\text{m}\mu$) zu erzeugen. Dieser erreichte innerhalb von 5 Sekunden seine volle Extinktionshöhe, reagierte teils weiter zu Folgeprodukten, teils verwandelte er sich in den Komplex II. Die Kurve für Komplex I wurde graphisch auf die Zeit "Null" extrapoliert, auf diese Weise erhielt man näherungsweise einen Extinktionsmodul von ca. 1,6.

Die Abbildungen 13 und 14 zeigen die Spektren der reinen Diphenylpolyenkomplexe mit den Wellenlängen λ_{max} und mit den Extinktionskoeffizienten ϵ_{max} wie sie sich durch Näherungs- und Extrapolationsverfahren auch unter Berücksichtigung der Superposition der gemessenen Spektren der Abbildungen 9-12 ergeben. In der Tabelle 7 sind die λ_{max} -Werte, die ϵ_{max} - und die f-Werte dieser Komplexe I und II für die untersuchten vinylogenen Diphenylpolyene enthalten.

Die Werte für die Oszillatorenstärken der Diphenylpolyenkomplexe stellen ebenso wie die maximalen Extinktionskoeffizienten Näherungswerte dar (Abb. 23-26). Man erhielt sie durch graphisches Ausplanimetrieren der gesamten Absorptionsbande. Eine Berechnung von f über die Halbwertsbreite führt bei den Diphenylpolyenkomplexen zu stark abweichenden Werten von der wirklichen Bandenintensität, da die Banden sehr schmal und hoch, nach unten aber sehr breitauslaufend sind. Zudem haben wir eine sehr gute Vergleichsmöglichkeit mit den Werten der reinen Diphenylpolyene, deren Banden ja wegen ihrer Feinstruktur graphisch ausplanimetriert werden mußten.

Die Oszillatorenstärken sowohl für den ersten als auch für den zweiten Komplex steigen mit der Wellenlänge und mit der Anzahl der π -Elektronen an (Abb. 23 u.24). Aus der Lage der Banden und der Größe der Oszillatorenstärken geht eindeutig hervor, daß es sich auch hier um den ersten Elektronensprung eines π -Elektrons in einem stark polarisier- ten, vom energetischen Zustand des ungestörten, freibeweg- lichen Elektronengases nicht mehr allzu weit entfernten Systems handeln muß.

Tabelle 7.

Die Absorptionsbanden der Komplexe der symmetr.Diphenylpolyene.

All-trans-Phenyl-(CH=CH)_n-Phenyl

Acceptor: SbCl₅ bzw. SbCl₅ + CH₃COCl. Lösungsmittel: CH₂Cl₂.

Wellenlängen $\lambda_{\max}$ in μ , Wellenzahl $\tilde{\nu}_{\max}$ in cm^{-1} , Anregungs-
energien E_A in eV, Oszillatorenstärken f , Anzahl der Resonanz-
elektronen N im Komplexzustand, Anzahl der Doppelbindungen j
im Komplexzustand.

Komplexspektren I

Diphenylpolyene	n	j	N	$\lambda_{\max}$	$\tilde{\nu}_{\max}$	E_A	f	f/j	$\epsilon_{\max}$
Diphenyldeka- pentaen	4	6	12	610	16400	2,03	1,65	0,275	274000
	5	7	14	655	15300	1,89	1,77	0,253	315000
Diphenyldodeka- hexaen	5	7	14	700	14300	1,77	1,87	0,268	346000
Diphenyltetra- dekaheptaen	6	8	16	735	13600	1,69	2,33	0,291	360000

Komplexspektren II

Diphenylpolyene	n	j	N	$\lambda_{\max}$	$\tilde{\nu}_{\max}$	E_A	f	f/j	$\epsilon_{\max}$
Diphenyldeka- pentaen	5	8	16	715	14000	1,73	1,88	0,235	350000
Diphenyldodeka- hexaen	6	9	18	760	13100	1,63	2,07	0,230	382000
Diphenyltetra- dekaheptaen	7	10	20	820	12200	1,51	2,30	0,230	420000

Die Existenz zweier Primärkomplexe der Diphenylpolyene darf auf Grund unserer bisherigen Ausführungen als bewiesen gelten. Es soll nun die Frage nach der Struktur dieser Komplexe geklärt werden.

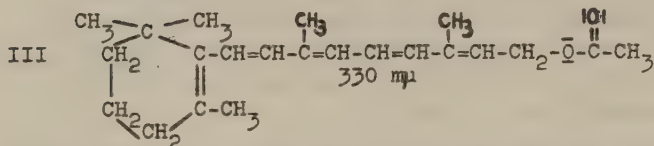
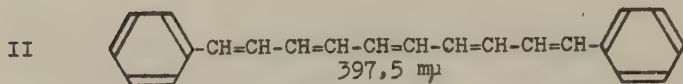
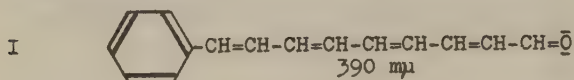
Ein Angriff auf ein Diphenylpolyenmolekül durch eine LEWIS-Säure wäre prinzipiell an jeder π -Bindung der Resonanzkette, einschließlich der Ortho- und der Parastellung der beiden Phenylkerne möglich. Jedoch wird ein Angriff bevorzugt an den C-Atomen gegen das Ende der Kette hin erfolgen, da diese Komplexe eine lange π -Resonanzkette des Donatormoleküls besitzen. Deshalb sind sie thermodynamisch und teilweise auch kinetisch stabiler als die Komplexe mit kurzen π -Bindungssystemen. Eine gewisse Rolle dürfte hierbei wohl auch der Umstand spielen, daß der Doppelbindungscharakter der endständigen π -Bindungen vor dem Phenylkern stärker ausgeprägt ist als derjenige der π -Bindungen in der Mitte der Kette.

KRAUSS und GRUND (146) hatten in ihrer Arbeit schon die Möglichkeit eines Angriffes des Metallhalogenides sowohl an der 1-2-Doppelbindung der Kette als auch an einem der Phenylkerne in Erwägung gezogen. Auch die von R. KUHN und Mitarbb. postulierte 1- ω -Addition unterstützt unsere Auffassung.

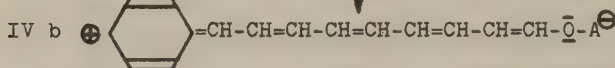
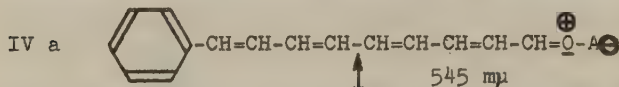
Die gewonnenen Untersuchungsergebnisse über die Oszillatorenstärken und die Bandenlagen der Diphenylpolyenkomplexe sowie deren Vergleich mit den entsprechenden Daten der SbCl_5 -Komplexe der Phenylpolyenaldehyde und des Vitamin-A-Acetats geben uns die Möglichkeit genauere Aussagen über die Anzahl der den Komplexen zuzuordnenden Doppelbindungen und über den Ort des Angriffes durch die Elektronenacceptoren zu machen.

Es soll zunächst einmal der SbCl_5 -Komplex I des Diphenyldekapentaens bei 610 μ mit den SbCl_5 -Komplexen des Phenylnonatetraenals und des Vitamin-A-Acetats verglichen werden. Das Diphenyldekapentaen enthält, wenn man einen Phenylkern aus der Betrachtung ausklammert, die gleiche Anzahl Doppelbindungen in der Polyenkette wie das Phenylnonatetraenal unter Einschluß der C=O-Doppelbindung. In die Resonanzkette beziehen wir pro Phenylkern nach KRAUSS und SCHNEIDER (50)

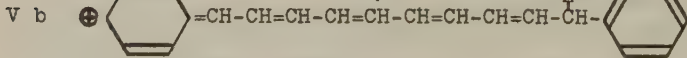
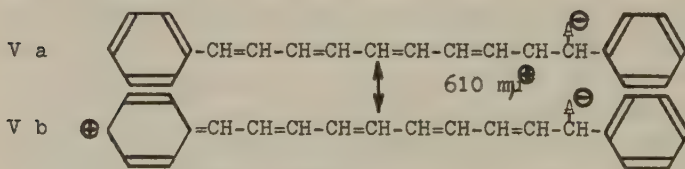
Registrierformeln der reinen Verbindungen:



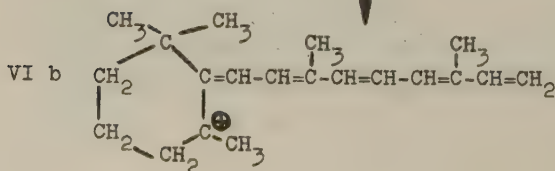
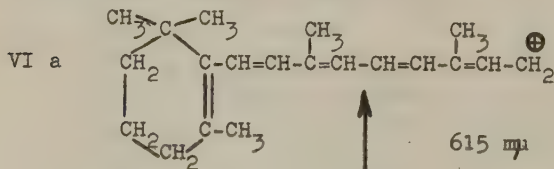
Für die Phenylpolyenaldehyde im Komplexzustand werden folgende Grenzstrukturen als sicher angenommen:



Für die Komplexe I der symmetrischen Diphenylpolyene wird eine Anlagerung des Acceptors am C-Atom 1 der Polyenkette als wahrscheinlich angenommen:



Formel des Vitamin A-Komplexions:



2 π -Bindungen ein (siehe Kapitel "Reinspektren der Furyl-polyenalazine"). Das Vitamin A-Acetat besitzt bekanntlich eine konjugierte Kette von 5 π -Bindungen einschließlich der Doppelbindung des hydroaromatischen Ringes. Unter der Einwirkung eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators spaltet es die Acetoxygruppe ab und bildet ein positiv geladenes Vitamin-A-Komplexion (Formel VIa und VIb). In seiner Resonanzkette sind 10 π -Elektronen enthalten, es herrscht in dem Molekül eine cyaninartige Ladungsresonanz, deren Symmetrie allerdings durch das Vorhandensein eines hydroaromatischen Ringes etwas gestört ist. Es ist ein weitgehender Bindungsausgleich zwischen Einfach- und Doppelbindungen vorhanden, die freie Beweglichkeit des π -Elektronengases ist nur in relativ geringem Maße gestört. Die Wellenlänge des Vitamin A-Komplexions liegt bei 615 m μ , die des entsprechenden ungestörten, eindimensionalen Elektronengases bei 840 m μ .

Die Bildung der Diphenylpolyenkomplexe erfolgt unter Aufrichtung einer π -Bindung und deren Umwandlung in eine σ -artige Bindung zwischen Donator und Acceptor. Die entstehende positive Ladung verteilt sich nun im Falle der Komplexe I auf die um den Phenylkern verkürzte Resonanzkette. Dieser Komplextypus besitzt ebenfalls einen cyaninartigen Charakter, der jedoch sicherlich schwächer ausgeprägt sein wird als beim Vitamin A-Komplexion, da die Unsymmetrie der Ladungsresonanz infolge der Ungleichheit der Energieinhalte der beiden mesomeren Grenzstrukturen Va und Vb etwas größer sein dürfte. Deshalb kann angenommen werden, daß in der dem Komplex I, 610 m μ zuzuordnenden Resonanzkette 12 π -Elektronen enthalten sind, einschließlich der formal gerechneten 4 π -Elektronen des Phenylkernes. Der endständige Phenylkern verhält sich spektroskopisch ohnehin so, als ob nur 1,5 Doppelbindungen zusätzlich an der Resonanz einer Polyenkette teilnehmen würden. Der Resonanzkette von 12 π -Elektronen entspräche im Falle des Diphenyldekapentaens ein Angriff des Acceptors am C-Atom 1.

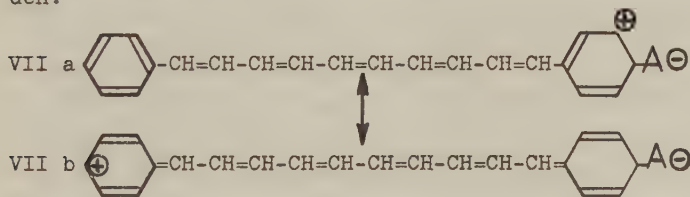
Die Annahme einer Acceptoraddition am C-Atom 1 der Diphenyl-

polyene (Komplexe I) wird noch durch das Ergebnis eines Vergleiches mit den Bandendaten der Phenylpolyenaldehydkomplexe erhärtet: Die Absorptionswellenlänge des SbCl_5 -Komplexes des Phenylnonatetraenals liegt mit 14 Resonanzelektronen bei 545 $\text{m}\mu$ (siehe Tabelle 8). Die Formel IVb wäre bezüglich der π -Bindungen isoelektronisch mit Formel Vb. Der Bindungsausgleich ist im Phenylnonatetraenalkomplex wesentlich geringer als bei dem entsprechenden Diphenylpolyenkomplex, da an der Carbonylgruppe eine Acceptoraddition auch ohne vollständige Bindungsaufrichtung erfolgen kann. Die schwächere Bindungspolarisierung drückt sich in einer hypsochromen Wellenlängenverschiebung von 65 $\text{m}\mu$ gegenüber dem Diphenylpolyenkomplex I aus. Die zusätzliche Verwendung des Kokatalysators Acetylchlorid führt zu einer bathochromen Verschiebung der Komplexbande des Phenylnonatetraenals. Das Absorptionsmaximum liegt nun bei 612 $\text{m}\mu$, also praktisch an derselben Stelle wie der Komplex I des Diphenyldekapentaens. Dieses Verhalten zeigen auch die anderen Vinylogen der Diphenylpolyene und Phenylpolyenaldehyde (siehe Tab. 8). Durch die Anlagerung des $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ -Kations an den Carbonylsauerstoff erfolgt eine weitere Verstärkung der Polarisierung des Donatormoleküls und damit stärkerer Bindungsausgleich in Richtung des 1 1/2-fachBindungszustandes. Die Anteiligkeit der Formel IVb am Grundzustand des Komplexes wird größer, die Carbonyldoppelbindung richtet sich stärker auf. Dagegen unterscheiden sich die Diphenylpolyenkomplexe mit $\text{SbCl}_5 + \text{CH}_3\text{COCl}$ in ihrer Bandenlage nicht von den Komplexen mit SbCl_5 alleine. Infolge der vollständigen Aufrichtung der π -Bindung ist hier bereits - auch bei Einwirkung von SbCl_5 ohne Kokatalysator - ein sehr hoher Grad der Polarisierung des Donatormoleküls erreicht worden, der sich selbst durch Bildung eines Ionenkomplexes nicht mehr steigern läßt. Die Komplexe der Phenylpolyenaldehyde mit $\text{SbCl}_5 + \text{CH}_3\text{COCl}$ scheinen bezüglich ihrer π -Elektronenstruktur bzw. ihres Bindungscharakters mit den SbCl_5 -Komplexen I der Diphenylpolyene übereinzustimmen. Die gleichen Absorptionswellenlängen sprechen sehr dafür, daß im Falle der Diphenylpolyenkomplexe I eine Acceptoraddition

am C-Atom 1 stattfindet.

Bei Anwendung höherer SbCl_5 -Konzentrationen (ca. $7,78 \cdot 10^{-2}$ Mol/lit) verschiebt sich die Bande des Komplexes I, 610 μ , bathochrom nach 655 μ ; auch die Oszillatorenstärke wird um den Betrag von etwa einer Doppelbindung größer. Dieser Befund ließe sich eventuell auf einen Acceptorangriff am Phenylkern zurückführen. Der Komplex II bei 715 μ besitzt eine noch größere Oszillatorenstärke (siehe Tabelle 7). Die Größe der Bandenverschiebung und des Zuwachses der Oszillatorenstärke deuten auf eine im Vergleich zur Bandenlage und Bandenintensität des 610 μ -Komplexes wahrscheinliche Teilnahme von zwei weiteren Doppelbindungen an der Resonanzkette des Komplexes hin. Möglicherweise könnte es sich in beiden Fällen um einen Angriff des Acceptors an der Ortho- und an der Parastellung eines Ringes handeln.

Für die Komplexe II könnte folgende Struktur angenommen werden:



Zwischen den Bandenmaxima und Bandenintensitäten der Komplexe I und II der höheren Diphenylpolyene ($n=6,7$) und der entsprechenden Phenylpolyenaldehydkomplexe ($n=5,6$) existiert ein ähnliches gesetzmäßiges Verhalten.

Die Komplexe I und II des Diphenyldodekahexaens absorbieren bei 700 μ und 760 μ . Der mit dem Komplex I vergleichbare SbCl_5 -Komplex des Phenylundekapentaenals hat sein Maximum bei 580 μ , die zusätzliche Anwendung von CH_3COCl bewirkt eine weitere bathochrome Verschiebung auf 680 μ . Der Komplex I bei 700 μ wäre also ebenfalls auf eine Komplexbildung am C-Atom 1 zurückzuführen. Eine Addition am Phenylkern führt zur Bildung des Komplexes II bei 760 μ . Die Größe seiner Oszillatorenstärke würde mit dieser Annahme übereinstimmen.

Tabelle 8. Die Reinspektren und die Komplexspektren der symmetr. Diphenylpolyene, Phenylpolyenaldehyde und des Vitamin A-Acetats.

Acceptor: SbCl_5 und $\text{SbCl}_5 + \text{CH}_3\text{COCl}$. Wellenlängen λ_{max} in $\text{m}\mu$, Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} , Anregungsenergien E_A in eV, Oszillatorstärken f , Extinktionskoeffizienten ϵ , Resonanzelektronen N .

Verbindung	n	j	N	λ_{max}	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	E_A	f	f/j	ϵ_{max}
reine Diphenylpolyene									
Diphenyldeka-pentaen	5	9	18	397,5	25200	3,12	1,54	0,17	106000
Diphenyldodeka-hexaen	6	10	20	417,5	24000	2,96	1,83	0,18	118000
Diphenyltetra-dekaheptaen	7	11	22	434	23000	2,86	2,10	0,19	134000
reine Phenylpolyenaldehyde									
Phenylnona-tetraenal	4	7	14	390	25600	3,18	1,23	0,18	58000
Phenylundeka-pentaenal	5	8	16	405	24700	3,04	1,38	0,17	63500
Phenyltrideka-hexaenal	6	9	18	430	23300	2,88	1,63	0,18	67000
Vitamin A-Acetat									
Vitamin A-Acetat	4	5	10	330	30300	3,75	1,17	0,23	49000
Diphenylpolyenkomplexe I mit SbCl_5 bzw. $\text{SbCl}_5 + \text{CH}_3\text{COCl}$									
Diphenyldeka-pentaen	4	6	12	610	16400	2,04	1,65	0,27	274000
Diphenyldodeka-hexaen	5	7	14	700	14300	1,77	1,87	0,27	346000
Diphenyltetra-dekaheptaen	6	8	16	735	13600	1,69	2,33	0,29	360000
Phenylpolyenaldehydkomplexe mit SbCl_5									
Phenylnona-tetraenal	4	7	14	545	18400	2,28	1,28	0,18	65000
Phenylundeka-pentaenal	5	8	16	580	17300	2,14	1,38	0,17	80000
Phenyltrideka-hexaenal	6	9	18	642	15600	1,93	1,60	0,18	105000
Phenylpolyenaldehydkomplexe mit $\text{SbCl}_5 + \text{CH}_3\text{COCl}$									
Phenylnona-tetraenal	4	7	14	612	16300	2,02	1,30	0,19	86000
Phenylundeka-pentaenal	5	8	16	680	14700	1,83	1,40	0,18	110000
Phenyltrideka-hexaenal	6	9	18	730	13700	1,70	1,63	0,18	124000
Vitamin A-Komplexion									
Vitamin A-Komplexion	4	5	10	615	16250	2,02	1,03	0,21	133000

Die Diphenyltetradekaheptaenkomplexe I und II bei 735 μ und 820 μ passen sich sehr gut der Regelmäßigkeit der aufgefundenen Beziehungen zwischen den Komplexen I und den Phenylpolyenaldehydkomplexen an. Der SbCl_5 -Komplex des Phenyltridekahexaenals absorbiert bei 642 μ , der Komplex mit $\text{SbCl}_5 + \text{CH}_3\text{COCl}$ bei 730 μ . Die Oszillatorenstärke von 2,30 für Komplex II bei 820 μ zeigt, daß eine sehr lange Resonanzkette vorliegt. Auch für die Komplexe I und II des Diphenyldodekahexaens und des Diphenyltetradekaheptaens nehmen wir dieselben Strukturen an wie für die Komplexe des Diphenyldekapentaens.

In der Tabelle 9 finden wir eine Darstellung der Werte für die Störenergien V_0 der Diphenylpolyenkomplexe I und II, der Phenylpolyenaldehydkomplexe und des Vitamin A-Komplexions. Vergleichen wir die Störenergien der Diphenylpolyenkomplexe I und II mit den Störenergien des Vitamin A-Komplexions und der Phenylpolyenaldehydkomplexe, so gewinnen wir folgendes Ergebnis: Die Störenergien der Diphenylpolyenkomplexe I u. II sind 1.) praktisch genauso groß wie die Störenergien der Phenylpolyenaldehydkomplexe mit $\text{SbCl}_5 + \text{CH}_3\text{COCl}$, sie sind 2.) um einen geringen Betrag größer als die Störenergien des Vitamin A-Komplexions. Der Grad der Polarisierung, die Symmetrie der Ladungsresonanz und die Stärke des Bindungsausgleiches wären gemäß 1) für beide Systeme dieselben, gemäß 2) wären sie für das Vitamin A-Komplexion größer. Die Ursache hierfür darf in der Tatsache gesehen werden, daß die pro Phenylkern gerechneten 4 π -Elektronen in ihrer Teilnahme an der Resonanz der -C-C-Kette beeinträchtigt sind infolge ihrer Beanspruchung durch die mehr oder weniger stark ausgeprägte aromatische Resonanz des Phenylkernes. Dagegen besitzt die Doppelbindung im hydroaromatischen Ring des Vitamin A-Acetats olefinischen Charakter und nimmt daher fast uneingeschränkt an der Resonanz der Kette teil.

Wie aus den Tabellen 2 und 9 zu ersehen ist, existiert ein beachtlicher Unterschied zwischen den Beträgen der Störenergien der Diphenylpolyenkomplexe und der reinen Diphenyl-

Tabelle 9. Störenergien V_0 und Anregungsenergien E_A in eV für die Komplexe der Diphenylpolyene und der Phenylpolyenaldehyde sowie für das Vitamin A-Komplexion.

Verbindung	n	j	N	$\lambda_{\max}$	$\tilde{\nu}_{\max}$	E_A	V_0
Diphenylpolyenkomplexe I mit SbCl_5 bzw. $\text{SbCl}_5 + \text{CH}_3\text{COCl}$							
Diphenyldeka-pentaen	4	6	12	610	16400	2,04	0,81
Diphenyldodeka-hexaen	5	7	14	700	14300	1,77	0,68
Diphenyltetra-dekaheptaen	6	8	16	735	13600	1,69	0,71
Diphenylpolyenkomplexe II mit SbCl_5 bzw. $\text{SbCl}_5 + \text{CH}_3\text{COCl}$							
Diphenyldeka-pentaen	5	8	16	715	14000	1,73	0,76
Diphenyldodeka-hexaen	6	9	18	760	13100	1,63	0,75
Diphenyltetra-dekaheptaen	7	10	20	820	12200	1,51	0,71
Phenylpolyenaldehydkomplexe mit SbCl_5							
Phenylnona-tetraenal	4	7	14	545	18400	2,28	1,06
Phenylundeka-pentaenal	5	8	16	580	17300	2,14	1,05
Phenyltrideka-hexaenal	6	9	18	642	15600	1,93	0,96
Phenylpolyenaldehydkomplexe mit $\text{SbCl}_5 + \text{CH}_3\text{COCl}$							
Phenylnona-tetraenal	4	7	14	612	16300	2,02	0,79
Phenylundeka-pentaenal	5	8	16	680	14700	1,83	0,73
Phenyltrideka-hexaenal	6	9	18	730	13700	1,70	0,72
Vitamin A-Komplexion							
Vitamin A-Komplexion	4	5	10	615	16250	2,01	0,59

polyene. Die Störenergie des reinen Diphenyldekapentaens beträgt beispielsweise 2,24 eV, die seines Komplexes II 0,76 eV (siehe auch Abb. 28). Diese Differenz beweist, daß die Komplexbildung bei den Diphenylpolyenen mit einer grundlegenden Änderung des alternierenden Bindungscharakters des Donatormoleküls verknüpft ist. Die Diphenylpolyenkomplexe befinden sich bezüglich ihrer π -Elektronenstruktur schon in der Nähe des Zustandes der ungestörten, freien Beweglichkeit des eindimensionalen Elektronengases. Der Grad des Bindungsausgleiches eines konjugierten Systems findet also seinen Ausdruck u.a. auch in der Größe der Störenergie V_0 . Ursprünglich stellte diese nur eine reine Rechengröße dar. Die Störenergie V_0 besitzt jedoch eine tiefere physikalische Bedeutung. So besteht eine gesetzmäßige Beziehung zwischen der Mesomerieenergie, der Delokalisationsenergie und der Störenergie: Mit Zunahme der Mesomerieenergie und der Delokalisierungsenergie erfolgt eine Abnahme der Störenergie.

2) Das Vitamin A-Acetat

Zahlreiche Autoren führten spektroskopische Untersuchungen über den Verlauf von Komplexbildungsreaktionen in der Vitamin A-Reihe aus (147)(148). Teilweise werden wegen der physiologischen Bedeutung des Vitamin A-Alkohols bzw. seines Acetats und des Anhydrovitamin A derartige Reaktionen, vor allen Dingen die Halogenidreaktion zu mehr oder weniger problematischen analytischen Bestimmungsmethoden herangezogen (149). Die Problematik der Anwendung dieser Methoden wurde von KRAUSS und Mitarbb. behandelt (150).

Im Vergleich zu den Polyenen mit terminierenden Phenylringen besitzt die kettenbegrenzende Doppelbindung im Jononring der Vitamin A-Reihe olefinischen Charakter. Von Interesse war es, nun im Rahmen der vorliegenden Arbeit das spektroskopische Verhalten des Vitamin A-Acetats und seiner Komplexe mit $SbCl_5$ und $SbCl_3$ in CH_2Cl_2 zu untersuchen sowie die

Gleichgewichtskonstanten für die Komplexbildungsreaktionen zu ermitteln (siehe Kapitel "Gleichgewichte"). KRAUSS und GRUND (113) haben im Jahre 1953 die Komplexspektren des Vitamin A-Acetats und -Palmitats, des Vitamin A-Alkohols, des Vitamin A-Aldehyds, der Vitamin A-Säure und des Anhydrovitamin A mit SbCl_3 , SbCl_5 und $\text{SbCl}_5 + \text{CH}_3\text{COCl}$ in CHCl_3 vermessen. In sehr guter Übereinstimmung mit den Messungen der beiden Autoren fanden wir für die Komplexe mit SbCl_3 und SbCl_5 ein Absorptionsmaximum bei 615 μ . Die Komplexbanden sind hoch und schmal (siehe Abb. 39, 40, Kapitel "Gleichgewichte"). Die Werte für die Extinktionskoeffizienten ϵ_{max} sind 133000 (SbCl_5 -Komplex) und 166000 (SbCl_3 -Komplex), die Werte für die Oszillatorenstärken sind aber praktisch gleich groß: 1,03 (SbCl_5 -Komplex) und 1,07 (SbCl_3 -Komplex).

Das Komplexion des Vitamin A-Acetats ist kinetisch sehr instabil. Die Halbwertszeiten für den Zerfall der Komplexe liegen je nach der DK des Lösungsmittels im Bereich von 60 Sekunden bis zu 350 Sekunden. Es mußte daher im Abstand von 10 bis 20 μ für jede der einzelnen Wellenlängen des gesamten Spektrums eine Extinktions-Zeitkurve aufgenommen werden. Aus den auf die Zeit "Null" extrapolierten Werten konnte die gesamte Komplexbande konstruiert werden. Dieselbe kinetische Instabilität besitzen auch die Diphenylpolyenkomplexe.

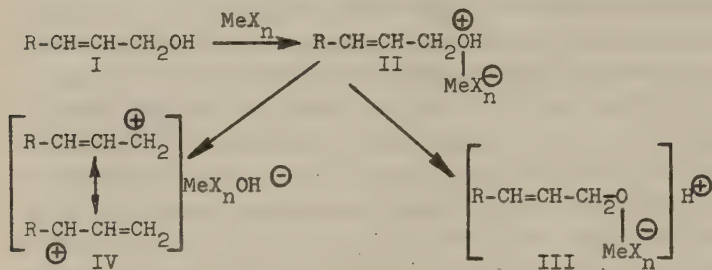
Der Vitamin A-Acetatkomplex verhält sich chemisch und spektroskopisch wie der Komplex des Vitamin A-Alkohols. Die primären Alkohole eines konjugierten π -Bindungssystemes zeigen keine Verschiebung des Absorptionsmaximums der Komplexbande in Abhängigkeit von der jeweiligen Acceptorstärke der verwendeten Metallhalogenide. Darin unterscheiden sie sich wesentlich von den Polyenaldehyden und Polyenketonen, deren Komplexmaxima sich in der Reihenfolge von den schwächeren zu den stärkeren Acceptoren bathochrom verschieben. Die Ursache ist jedoch einleuchtend, wenn man die Strukturen und die mögliche Reaktionsfolge der Komplexbildungsreaktion betrachtet. Der intermediär entstehende Sauerstoffkomplex II (bzw. V)

und der möglicherweise aus ihm sich bildende Komplex III dürften optisch nicht zu erfassen sein. Ihre Bandenlage würde sich kaum von der des reinen Alkohols I unterscheiden, da das Atom, an welchem die Acceptoraddition stattfindet, durch die Methylengruppe von dem Konjuenteil des Moleküls getrennt ist. Eine sich ausbildende Ladung befindet sich nicht in Resonanz mit der Konjuenkette und beeinflusst diese praktisch nicht. Die Bildung des Ionenkomplexes IV (bzw. VI) führt jedoch entsprechend einem relativ hohen Grad an Symmetrie der Ladungsresonanz zu einer stark bathochromen Verschiebung des Maximums der langwelligen Hauptabsorptionsbande. Auf Grund aller bisherigen Messungen können wir annehmen, daß dieser Komplex praktisch allein vorliegt. Die Acceptorstärke beeinflusst die Bandenlage des Komplexes IV (bzw. VI), vorausgesetzt, daß er sich überhaupt bildet, nicht. Das Kationmolekül ist ja stets der Träger einer vollen positiven Ladung. So finden wir bei Einwirkung von SbCl_3 , SbCl_5 und anderen Acceptoren auf Vitamin A-Acetat stets die gleiche Komplexbande. Die Bildungskonstanten für diese Komplexe mit verschiedenen starken Acceptoren unterscheiden sich allerdings um Zehnerpotenzen.

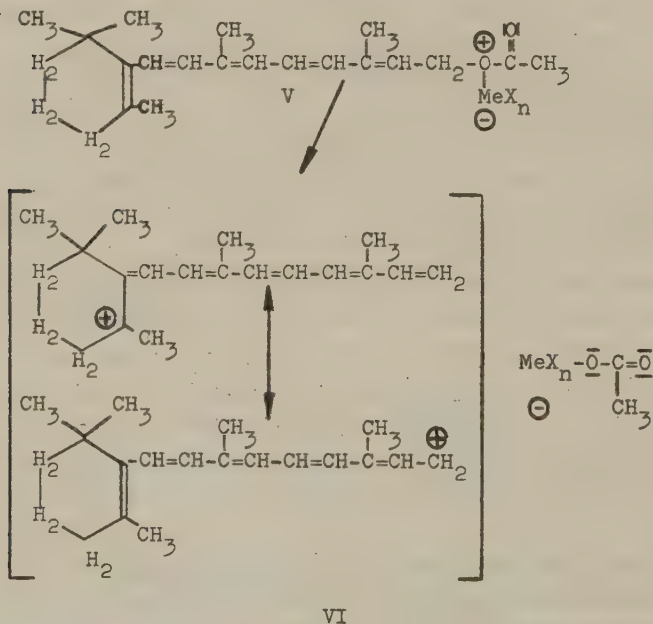
In der Literatur wird es im allgemeinen offen gelassen, ob Komplex III oder IV entsteht. Befindet sich die primär-alkoholische Gruppe am Ende einer konjugierten Kette, so scheint die Bildung des Kations IV (bzw. VI), die mit einem erheblichen Gewinn an Mesomerieenergie verbunden ist, absolut vorherrschend zu sein. Es wäre ja sonst nicht zu verstehen, weshalb solche starken bathochromen Verschiebungen auftreten.

Auch bei Einwirkung eines dritten Komplexpartners, eines "Kokatalysators" zeigt sich bei diesen Alkoholen keine weitere bathochrome Verschiebung gegenüber der Bande des Komplexes mit dem Metallhalogenid allein, wie dies bei den Aldehyden der Fall ist. Der Grund hierfür ist derselbe, es entsteht immer ein Ionenpaarkomplex mit dem gleichen Kation.

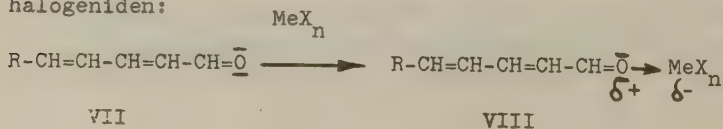
Komplexbildungsreaktion der Polyenole mit Metallhalogeniden:



Strukturformeln für die Komplexe des Vitamin A-Acetats mit Metallhalogeniden analog den Formeln II und IV:



Komplexbildungsreaktion der Polyenale mit Metallhalogeniden:



Die Phenylpolyenaldehydmoleküle werden gemäß VII und VIII infolge der Einbeziehung des Sauerstoffes in die Resonanz der Polyenkette durch die Addition verschieden starker Acceptoren auch mehr oder weniger stark polarisiert. Daraus ergeben sich die Unterschiede in den Bandenlagen der Polyenaldehydkomplexe.

Tabelle 10. Bandendaten und Werte für die aus den Bandendaten sich ableitenden physikalischen Größen des reinen Vitamin A-Acetats und des Vitamin A-Komplexions.

Anregungsenergien E_A in eV, Störenergien V_O in eV
Polarisationsenergie E_P in eV ($E_P = E_{A(GSP)} - E_{A(KSP)}$)

Vitamin A-Acetat	N	k_{max}	$\tilde{\nu}_{max}$	f	f/n	ϵ_{max}	E_A	E_P	V_O
Reine Verbindung	10	330	30300	1,17	0,234	49000	3,76	—	2,54
Komplexion mit $SbCl_5$	10	615	16300	1,03	0,206	133000	2,01	1,75	0,59
Komplexion mit $SbCl_3$	10	615	16300	1,07	0,214	166000	2,01	1,75	0,59

Die Reinspektren des Vitamin A-Acetats und der anderen Vitamin A-Verbindungen zeigen keine Feinstruktur, obwohl es sich um die Spektren eines Polyenkohlenwasserstoffs handelt. Im Gegensatz hierzu fanden KRAUSS und GRUND (113) für das Phenylundekapentaenol eine ausgeprägte Feinstruktur mit 3 Maxima. Die Hauptabsorptionsbande des Vitamin A-Acetats liegt für 5 Konjugenbindungen mit 330 $m\mu$ etwas zu tief. In diesem Zusammenhang ist die Frage behandelt worden, ob für das Vitamin A-Molekül wirklich eine völlig coplanare und all-trans-Konfiguration angenommen werden darf. Man hält es nämlich für möglich, daß die CH_3 -Substituenten des Jononringes für die dem Jononring benachbarte CH-Gruppe eine gewisse sterische Hinderung darstellen. In diesem Falle wäre das Molekül verdreht,

ein Umstand, der eine kürzerwellige Bandenverschiebung zur Folge haben könnte. Im β -Jonon wurde von KLYNE (182) auf Grund von UR-Messungen eine derartige sterische Hinderung festgestellt. Im Widerspruch zu dieser Anschauung befände sich aber die Bandenlage des Anhydrovitamin A. Es absorbiert bei 376 μ , besitzt eine Feinstruktur und kann deshalb nur eine coplanare Struktur haben.

Die wichtigsten aus den gemessenen Banden sich ergebenden Daten sind in der Tabelle 11 aufgeführt. Der beträchtliche Unterschied, der zwischen den Bandenlagen, den Extinktionskoeffizienten und den Störenergien des Vitamin A-Acetats einerseits und des Vitamin A-Komplexions andererseits existiert, ist ein Beweis für den durch die Komplexbildung eingetretenen Wandel der Eigenschaften des π -Bindungssystems.

Auf Grund unserer bisherigen Ausführungen sind gewisse gesetzmäßige Beziehungen zwischen Absorptionswellenlänge, Gestalt und Intensität einer Lichtabsorptionsbande und dem Bindungscharakter des absorbierenden π -Bindungssystems augenscheinlich. In neuerer Zeit wurden von verschiedenen Autoren wie ARPAD KISS (151), Van DORMAEL (152), BOHLMANN (153), HÜNIG und ROSENTHAL (142) Anschauungen und Methoden entwickelt, die eine Bestimmung des Bindungszustandes eines konjugierten Systems, insbesondere auch von Komplexverbindungen aus der Bandenlage, aus der Gestalt der Bande, den charakteristischen Bandendaten und aus den daraus berechenbaren Energiegrößen ermöglichen sollen. Hierbei wurde auch das Prinzip der Untersuchung homologer bzw. vinyloger Reihen angewendet, da aus der Änderung der optischen Inkremente einer Vinylgruppe auf das Ausmaß der Mesomerie zwischen den verschiedenen Grenzstrukturen geschlossen werden kann. Auch aus der Abweichung der optischen Daten asymmetrischer Farbstoffe von den Werten der entsprechenden symmetrischen Verbindungen sowie aus der Änderung der Absorptionsmaxima internionisierter Farbstoffe in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels können wertvolle Rückschlüsse gezogen werden.

3) Die Phenylpolyenalazine.

Die beiden benachbarten N-Atome mit ihren nicht in die Konjugation der Kette einbezogenen einsamen Elektronenpaaren bilden das basische Zentrum des Phenylpolyenalazinmoleküls; sie verleihen dieser Verbindungsklasse die ausgeprägte Elektronendonatoreigenschaft. Der Angriff des Moleküls durch eine LEWIS-Säure ("electron deficient"-Verbindung) erfolgt also an der $=\bar{N}-\bar{N}=$ Gruppe.

Die Donator-Acceptorkomplexe der Phenylpolyenalazine mit FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren sind ebenfalls der Gruppe der semipolaren, zwitterionischen Addukt Komplexe zuzuordnen (σ -Komplexe, Betainkomplexe) mit mehr oder weniger stark ausgeprägtem covalentem Bindungscharakter. Die zusätzliche Verwendung eines Agens mit kokatalytischer Wirkung (RX) führt zur Bildung eines Komplexes, der aus einem Kation (DR)⁺ und einem Anion (AX)⁻ besteht, also heteropolaren Bindungscharakter besitzt. Je nach Acceptorstärke der LEWIS-Säure und je nach Säurestärke des Kokatalysators sind Abweichungen von den Idealtypen zu erwarten. Die zwischen einem organischen Donator und einem Molekül mit geringer Acceptorstärke zwischenmolekulare Kräfte führen zur Bildung von Addukten sehr geringer Bindungsstärke (Bindungsstärke $\ll 1$). Gegebenenfalls liegt dann der Typus der BRIEGLEB'schen charge-transfer-Komplexe (14) vor oder es bilden sich im Grenzfall Addukte, die in ihrer Bindungsstärke vergleichbar wären mit den Solvaten.

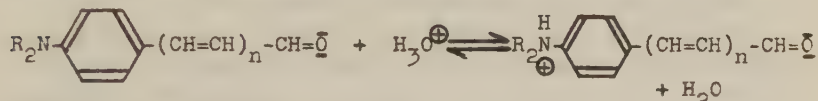
Im Vergleich zum Ammoniak ist das Hydrazin eine schwächere Base. Auch ein organisches Azin ist gegenüber einem Amin, welches die gleichen Substituenten hat, in seiner Basizität geschwächt. In den Phenylpolyenalazinen sind die beiden Phenylpolyenketten durch Doppelbindungen an die beiden Azinstickstoffatome gebunden. Durch diesen Umstand wird die Basizität der Azingruppe nochmals erheblich verringert. Es darf hierfür folgende Ursache angenommen werden:

In einem Phenylpolyenalazonium-Kation befinden sich die 3 vom Stickstoff ausgehenden σ -Bindungen in einem trigonalen sp^2 -Bastardbindungszustand. In einem normalen Azoniumkation, welches nur Einfachbindungen enthält, liegt für die 4 vom Stickstoff ausgehenden σ -Bindungen eine tetraedrische sp^3 -Bindungsbastardisierung vor. Der s-Bindungsanteil ist somit in einem Phenylpolyenalazoniumkation prozentual höher. Nun ist nach MULLIKEN (154), WALSH (155) und MOFFITT (156) eine Zunahme des s-Charakters verbunden mit einer Vergrößerung der Elektronegativität desjenigen Atoms, von welchem die betreffenden Bindungen ausgehen; damit erhöht sich auch die Polarität der Bindungen. Die Abspaltung eines Protons vom N-Atom eines Phenylpolyenalazonium-Kations wäre erleichtert. Die Basizität eines Polyenalazinstickstoffes ist also schwächer als diejenige eines Azin-N-Atoms, von welchem nur Einfachbindungen ausgehen. Diese Unterschiedlichkeit im Basizitätsverhalten des Stickstoffes in Abhängigkeit von dem besonderen Bindungszustand, in welchem sich der Stickstoff befindet, ist selbstverständlich von allgemeinerer Gültigkeit. Um die Größenordnung des möglichen Unterschiedes zu veranschaulichen, möge erwähnt sein, daß die Basendissoziationskonstante des Pyridins um den Faktor $5,9 \cdot 10^4$ kleiner ist als die des Trimethylamins (157).

Die Phenylpolyenalazine sind jedoch stärkere Elektronendonatoren als die vergleichbaren Phenylpolyenaldehyde, Diphenylpolyene und para-Aminophenylpolyenaldehyde. Dies geht aus den Werten für die Komplexgleichgewichtskonstanten hervor. (Anm.) Die einsamen Elektronenpaare der beiden

Anm.: Die p_K -Werte für die Phenylpolyenaldehyde liegen im allgemeinen D um 2-3 Einheiten tiefer als die der analogen Phenylpolyenalazine. Dies mag folgende Ursache haben: Infolge der stärkeren Elektronegativität des Sauerstoffs ist die zwischen dem Atomkern und den einsamen Elektronenpaaren wirkende elektrostatische Anziehungskraft größer als beim Stickstoff; gleichzeitig sind aber auch die Abstoßungskräfte stärker, die zwischen dem Sauerstoffkern und einem sich an das einsame Elektronenpaar anlagernden Acceptoratom vorhanden sind. Die Bindung Sauerstoff...Acceptor ist daher schwächer als die Bindung Stickstoff...Acceptor, entsprechend einer höheren Basizität der Phenylpolyenalazine.

Azinstickstoffatome stehen ja, wenn sie auch in ihrer Affinität zu LEWIS-Säuren im Vergleich zu anderen N-Atomen geschwächt sind, für eine Additionsreaktion uneingeschränkt zur Verfügung. Dies ist z.B. bei den Para-Aminophenylpolyenaldehyden wegen der Koplanarität nicht der Fall, hier ist das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs teilweise in die Resonanzkette miteinbezogen, so daß die Fähigkeit Additionsreaktionen am Stickstoff einzugehen, beeinträchtigt ist. Auf Grund neuerer von PAHL (158) in unserem Laboratorium durchgeführter Messungen ergaben sich für die Anlagerung von Protonen an den Stickstoff der Para-Dimethylaminophenylpolyenaldehyde in einem Lösungsgemisch, bestehend aus 50% Dioxan und 50% Wasser,



folgende Bildungskonstanten:

n	0	1	2
$\log K_B^C$	0,45	1,33	2,38

Diese Werte wurden sowohl auf optischem als auch auf polarographischem Wege ge-

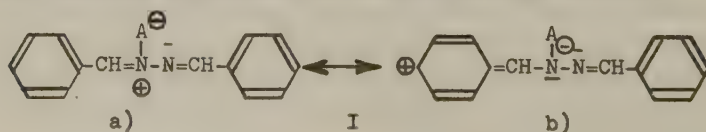
wonnen. Sie sind wesentlich kleiner als der entsprechende Wert für das Anilin. Die Aminogruppe ist jedoch basischer als die Carbonylgruppe.

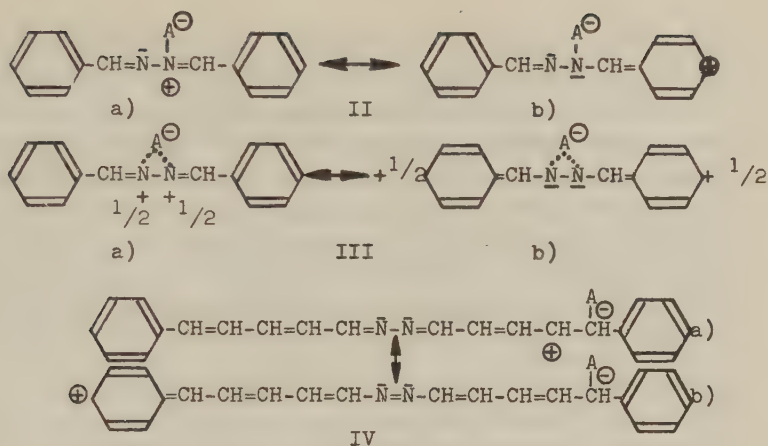
Die Phenylpolyenalazine verbinden sich sehr leicht und unter hoher Bildungsgeschwindigkeit mit Protonensäuren (z.B. HCl, H₂SO₄, Eisessig), Säurechloriden (CH₃COCl, C₆H₅COCl) und FRIEDEL-CRAFTS-Reagentien, auch mit solchen, die eine relativ geringe Acidität besitzen (SbCl₃, ZnCl₂), zu sowohl thermodynamisch als auch kinetisch außerordentlich stabilen Komplexen.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Phenylpolyenalazinkomplexe mit SbCl₅, BF₃·OR₂, SbCl₃, CH₃COCl und SbCl₅ + CH₃COCl spektrographisch untersucht. Die Strukturen, die diesen Donator-Acceptorkomplexen zu Grunde liegen, lassen sich aus den mesomeren Grenzstrukturen I-IV der reinen Phenylpolyenalazine entwickeln.

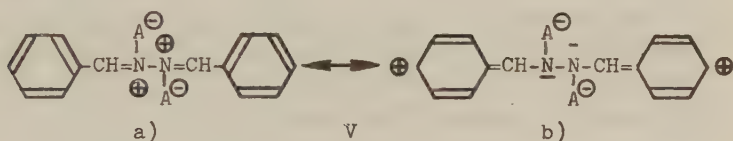
Unsere Meßergebnisse deuten darauf hin, daß bei Acceptor-konzentrationen von $(A) < 10^{-3} \text{ Mol/lit.}$ ein 1:1-Komplex vorliegt. Die Basizität des Monoadduktes ist nun wesentlich geringer als die des reinen Donatormoleküls. Die Anlagerung eines zweiten Acceptormoleküls an das zweite Azin-N-Atom wird erschwert durch eine Elektronenverarmung und gleichzeitige Positivierung dieses N-Atoms. Für das Monoaddukt halten wir eine Acceptorbrückenbindung zwischen beiden N-Atomen für sehr wahrscheinlich. In diesem Falle wären ja die einsamen Elektronenpaare beider N-Atome teilweise blockiert. Würde die Annäherung eines zweiten Acceptor-moleküls die Aufhebung der Brückenbindung zur Folge haben, so wäre die positive Ladung des N-Atoms, mit dem ersten Acceptormolekül als Liganden die Ursache eines induktiven Effektes, der eine Polarisierung der N-N-Bindung bewirkt. Im Bereiche des zweiten N-Atoms wird nun eine Positivierung eintreten, die aber gleichbedeutend ist mit einer schwächeren Basizität dieses N-Atoms. Die Wahrscheinlichkeit der Addition eines zweiten Acceptormoleküls ist, wenn es sich um Moleküle mit größerem Volumen wie SbCl_5 , SbCl_3 , BF_3 und ähnliche handelt, auch aus sterischen Gründen wesentlich geringer. Wenn eine Addition überhaupt auf Grund der Acceptorstärke erfolgen könnte, dann wäre sicherlich ein Angriff aus der Trans-Richtung zur Lage des ersten Acceptormoleküls begünstigt, vorausgesetzt, daß auch das Donatormolekül gerade eine für die Addition günstige räumliche Lage einnimmt. Zur Ausbildung von 1D:2A-Komplexen kommt es anscheinend nur bei Anwendung sehr hoher Acceptor-konzentrationen von $(A) > 10^{-3} \text{ Mol/lit}$ und sehr niedrigen Donatorkonzentrationen von $\sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/lit.}$

Für die Anteiligkeit am Grundzustand eines 1:1-Komplexes können folgende Strukturen in Erwägung gezogen werden:





Für einen 2A:1D-Komplex können die nachstehenden Strukturen angenommen werden:



POLANSKY (159) führte eine Berechnung der Energieterme des 1 : 1 -und 2A:1D-Protonenkomplexes mit Benzalazin nach der LCAO-MO-Methode durch, hierbei legte er seinen Berechnungen auch die Strukturen I,II,III,V zu Grunde. Die Energieinhalte der Strukturen b sind zweifelsohne größer als die der Strukturen a, da ja der Aufenthalt der positiven Ladung am Phenylkern gleichbedeutend ist 1.) mit einer Trennung der Ladungen und einer Arbeitsleistung gegen die Coulombkräfte 2.) mit einer Unterbrechung der Konjugation in der Mitte des Moleküls und 3.) mit einer Aufhebung der aromatischen Resonanz. Eine derartige Veränderung der π -Elektronenstruktur des Moleküls wäre mit einem beträchtlichen Energieaufwand verbunden. Wir nehmen daher an, daß den zwitterionischen Strukturen a mit ihrem kleineren Dipolmoment ein "größeres Gewicht" für das Beteiligungsverhältnis am π -Elektronenzustand des Moleküls zukommt.

Das Donatormolekül eines 2A:1D-Komplexes besäße 2 positive Ladungen, die infolge der zwischen ihnen wirkenden Abstoßungskräfte das Bestreben haben, den Abstand zwischen ihnen zu vergrößern. Hier dürfte die Struktur Vb energetisch wesentlich stärker begünstigt sein als die entsprechenden Strukturen des 1:1-Komplexes. Dies würde einen stärkeren Bindungsausgleich zwischen Einfach- und Doppelbindung bewirken und müßte sich in einer im Vergleich zum 1:1-Komplex bathochromen Wellenlängenverschiebung bemerkbar machen.

Im folgenden soll die Frage der Grenzstrukturen näher untersucht und diskutiert werden, da auf diese Weise eine Deutung und Zuordnung der Komplexabsorptionsbanden möglich wird.

Aus der Bandenlage der Reinspektren der Phenylpolyenalazine (siehe Tab. 3,4a,4b) ging hervor, daß die unpolare Struktur I, die den Diphenylpolyencharakter der Phenylpolyenalazine zum Ausdruck bringt, weitaus stärker am Grundzustand des reinen Donatormoleküls anteilig ist, als die polaren Strukturen II,III,IV. Die im Bereiche der Stickstoffatome auftretenden stärkeren Coulombkräfte ("Potentialtopf") bewirken eine im Vergleich zu den Diphenylpolyenen zusätzliche Störung der Beweglichkeit des Elektronengases entlang der ganzen Kette. Dieser Umstand führt, wie die Wellenfunktionen der π -Elektronen in den Grundtermen und im ersten angeregten Zustand es verdeutlichen, bei den Phenylpolyenalazinen zu einer hypsochromen Verschiebung. Der Effekt der hypsochromen Wellenlängenverschiebung (im Vergleich zu den Diphenylpolyenen) könnte kompensiert werden durch einen entgegengesetzt wirkenden Effekt. Die Tendenz zur Bathochromie wird hervorgerufen durch eine Vergrößerung des Anteiles der polaren Strukturen am Grundzustand. Je vollkommener die Mesomerie zwischen polaren Grenzstrukturen ist, desto stärker wird ja die Neigung zur Bindungsausgleichung an den 1 1/2-fach-Bindungszustand, den Zustand des freien, ungestörten, eindimensionalen Elektronengases. Die Stärke jedes der beiden sich überlagernden Effekte ist bestimmend für das Vorzeichen und die Größe des Betrages der resultierenden

Wellenlängenverschiebung. Der Anteil der polaren Strukturen ist bei den reinen Phenylpolyenalazinen so gering, daß der Effekt der Konjugationsschwächung in der Mitte des Moleküls überwiegt. Die reinen Phenylpolyenalazine absorbieren um durchschnittlich $33 \text{ m}\mu$ kürzerwellig als die entsprechenden Diphenylpolyene.

Für den Fall einer Komplexbildung sind die Coulombkräfte, welche im Bereich der beiden N-Atome auf die π -Elektronen ausgeübt werden, infolge der auftretenden positiven Ladung erheblich größer als bei den reinen Phenylpolyenalazinen. Die tiefere Potentialmulde in der Mitte des Moleküls führt an dieser Stelle zu einer größeren Störung der Konjugation bzw. einer Hemmung der freien Beweglichkeit der π -Elektronen. Dieses Faktum würde sich durch eine noch größere hypsochrome Wellenlängenverschiebung als bei den reinen Phenylpolyenalazinen bemerkbar machen, wenn dieser Effekt nicht durch den entgegengesetzt wirkenden der bathochromen Wellenlängenverschiebung infolge stärkeren Anteiligwerdens der polaren Strukturen und stärkeren Bindungsausgleichs zwischen Einfachbindungen und Doppelbindungen innerhalb eines jeden Halbmoleküls überkompensiert wäre.

Der durch die Formeln Va und Vb ausgedrückte 2A:1D-Phenylpolyenalazinkomplex entspräche - allerdings unter der Annahme, daß das Molekül in der Mitte der beiden N-Atome in 2 Halbmoleküle geteilt sei - in seiner π -Elektronenverteilung etwa einem Phenylpolyenaldehydkomplex (Anm.) Die Struktur Vb darf im Vergleich zu der entsprechenden Struktur der Phenylpolyenaldehydkomplexe wegen der zwischen den beiden positiv geladenen N-Atomen herrschenden ladungsabstoßenden Kräfte als energieärmer und daher als am Grundzustand des Komplexes

Anm.: Es werden hier selbstverständlich die Strukturen, Bandendaten und Energiegrößen nur derjenigen Komplexe miteinander verglichen, die stets ein und dasselbe Metallhalogenid als Acceptor enthalten.

stärker anteilig angesehen werden. Der Bindungsausgleich zwischen Einfach- und Doppelbindung entlang der Resonanzkette des Halbmoleküls wird deshalb stärker sein als bei den analogen Phenylpolyenaldehyden. Im Vergleich zu diesen wären dann auch die Bandenmaxima der Phenylpolyenalazinkomplexe bathochrom verschoben. Die experimentellen Ergebnisse befinden sich mit dieser Überlegung in guter Übereinstimmung. Die in den Tabellen 11,12,13 enthaltenen Werte für die Bandendaten zeigen, daß die Komplexe der Phenylpolyenalazine (als Halbmoleküle betrachtet) längerwellig absorbieren als die vergleichbaren Phenylpolyenaldehydkomplexe. Bei einigen Meßreihen haben wir auch höhere Acceptor-konzentrationen angewendet als sie notwendig gewesen wären, um das Donatormolekül vollständig in den Komplexzustand überzuführen; hierbei fand eine nochmalige bathochrome Wellenlängenverschiebung von im allgemeinen 10-30 mμ statt. Das Auftreten dieser höheren Wellenlängen, die wohl einer höheren Polarität des Moleküls entsprechen, könnte auf die Bildung eines 2A:1D-Komplexes zurückgeführt werden.

Aus unseren Gleichgewichtsmessungen zur Ermittlung der Komplexbildungskonstanten kann mit Sicherheit auf die Existenz eines 1:1-Komplexes im Bereich mittlerer Acceptorkonzentrationen geschlossen werden. Dieser könnte entweder infolge des Auftretens intramolekularer Wechselwirkungskräfte (Zwischen den beiden N-Atomen und dem Acceptor) in Form einer symmetrisch angeordneten Acceptorbrücke zwischen den beiden als korrespondierende Basen fungierenden N-Atomen (Formel III) oder als normales Monoaddukt mit covalenzartiger Bindung vorliegen (Formeln I und II). POLANSKY (159) zieht für einen Monoprotonenkomplex sowohl eine Wasserstoffbrückenbindung, die energetisch stärker begünstigt sein wird, als auch die Addition eines Protons an eines der beiden N-Atome des Benzalazins in Erwägung. Die maximale Bindungsenergie für eine Wasserstoffbrückenbindung wird erzielt, wenn eine Brücke $O-H...O \longleftrightarrow O...H-O$ in linearer Anordnung sich auszubilden vermag. Die Stabilität einer N-H...N-Brücke wird, wenn sie außerdem gewinkelt ist, als wesentlich geringer angenommen (109).

Abb. 17:

Komplexspektren der
Phenylpolyenalazine.

Acceptor: SbCl_3

Lösungsmittel: CH_2Cl_2

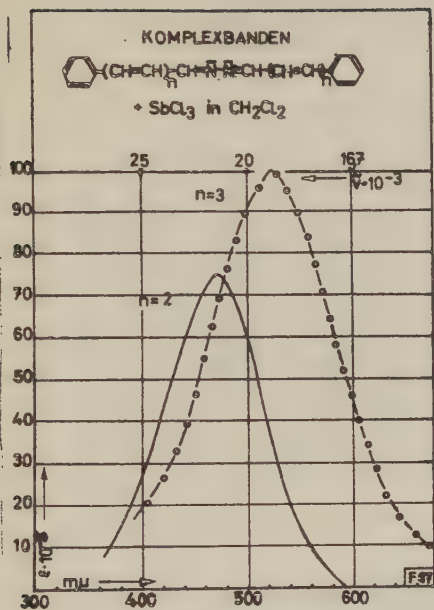
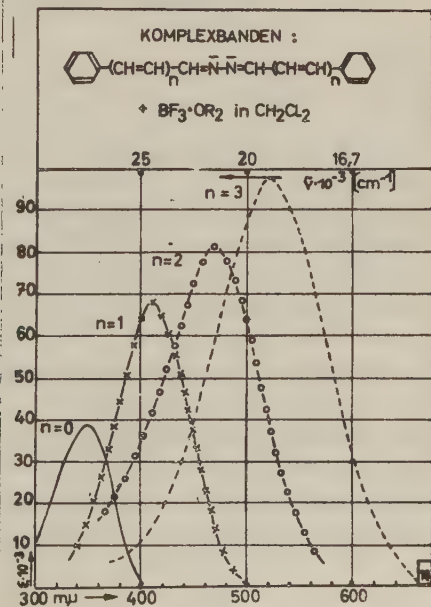


Abb. 18:

Komplexspektren
der Phenylpolyenal-
azine.

Acceptor: $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$

Lösungsmittel: CH_2Cl_2



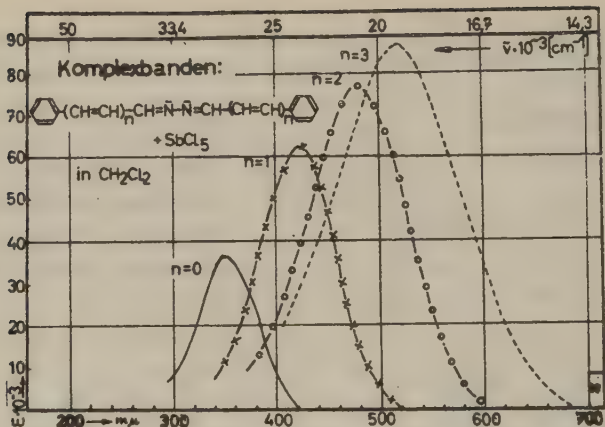


Abb. 19: Die Komplexspektren der Phenylpolyenalazine. Acceptor: SbCl_5 . Lösungsmittel: CH_2Cl_2

Tabelle 11. Bandendaten für die Komplexe der Phenylpolyenalazine mit SbCl_5 in CH_2Cl_2 .

n	j	N	λ_{max}	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	f	f/j	ϵ_{max}	(D) in Mol/lit	(A) in Mol/lit
0	6	12	350	28600	0,85	0,142	36600	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
1	8	16	425	23550	1,34	0,168	63600	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
2	10	20	480	20840	1,62	0,162	77000	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
3	12	24	520	19250	2,04	0,170	86500	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$

Durchschnittliche Wellenlängendifferenz/ 1 Doppelbindung:
28,3 mμ (31,5 mμ)

Durchschnittliche Wellenlängendifferenz/ 2 Doppelbindungen:
56,6 mμ (63 mμ)

Tabelle 12. Bandendaten für die Komplexe der Phenylpolyen-
aldehyde mit SbCl_5 . (Zum Vergleich)
Für terminierende Ringe werden 4 π -Elektronen
gerechnet.

n	j	N	λ_{max}	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	f	f/j	ϵ_{max}
1	4	8	360	27800	0,60	0,15	32000
2	5	10	420	23800	0,85	0,17	38000
3	6	12	483	20700	1,08	0,18	62000
4	7	14	545	18400	1,28	0,18	65000
5	8	16	585	17100	1,38	0,17	80000
6	9	18	640	15600	1,60	0,18	105000

Durchschnittliche Wellenlängendifferenz/ Doppelbindung: 55,8 m μ

Tabelle 13. Bandendaten für die Komplexe der Phenylpolyenal-
azine mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$ und mit SbCl_3 in CH_2Cl_2 .

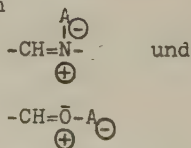
n	j	N	λ_{max}	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	f	f/j	ϵ_{max}	(D) in Mol/lit	(A) in Mol/lit
Komplexe mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$									
0	6	12	350	28600	0,85	0,142	38800	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
1	8	16	410	24400	1,44	0,180	68000	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
2	10	20	470	21300	1,81	0,182	81200	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$
3	12	24	520	19250	1,94	0,162	97500	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$
Komplexe mit SbCl_3									
2	10	20	470	21300	1,60	0,160	75000	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
3	12	24	520	19250	2,12	0,176	100000	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$

Durchschnittliche Wellenlängendifferenz/ Doppelbindung: 28,3 m μ
für $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$ -Komplex, für SbCl_3 -Komplex wahrscheinlich: 28,0 m μ

Die Möglichkeit, daß Acceptoren wie SbCl_5 , $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$, SbCl_3 u.ä. in einer Art Brückenbindung oder Einelektronenbindung symmetrisch zwischen zwei als korrespondierende Basen fungierenden N-Atomen angeordnet sind, ist davon abhängig, ob die Basizität der beiden N-Atome, die Acidität des Acceptors, die Atomabstände $\text{N} \dots \text{Acc}$ und $\text{N} \dots \text{N}$ in einem günstigen Verhältnis zueinander stehen. Insbesondere spielen hierbei die Lage der N-Atome, die Richtung der einsamen Elektronenpaare und die Atomradien der betreffenden Metallhalogenide eine Rolle. Über die Bildung von $\text{N} \dots \text{Acc} \dots \text{N}$ -Brücken und zwar in den Chelatkomplexen des Dichinoly-(2)-methans mit Metallhalogeniden, über die Darstellung dieser Komplexe und deren spektroskopischer Untersuchung wird in einer neueren Arbeit von SCHEIBE und FRIEDRICH (160) berichtet.

Das spektrographische Verhalten der 1:1-Komplexe der Phenylpolyenalazine mit Metallhalogeniden schließt die Bildung eines unsymmetrischen Adduktkomplexes aus (Addition des Acceptors nur an einem N-Atom der Azingruppe gemäß den Formeln I u. II). Vielmehr dürfen wir annehmen, daß eine symmetrische intramolekulare Acceptorbrückenbindung gemäß Formel III vorliegt.

In einem Komplex gemäß den Formeln I u. II wären zwei Resonanzsysteme enthalten mit jeweils gleicher Anzahl von Doppelbindungen aber ungleichartigem Bindungscharakter. Durch die Addition des Acceptors an das eine der beiden N-Atome des Donatormoleküls entstünde hier eine positive Ladung, die eine Polarisierung der betreffenden Molekülhälfte bewirken würde. Der Bindungsausgleich wäre in Anbetracht der ähnlichen Gruppierungen



etwa derselbe wie in einem Phenylpolyenaldehydkomplex, also wären für die Komplexe beider Verbindungsklassen (gleiche

Anzahl von Doppelbindungen vorausgesetzt) auch ungefähr dieselben Bandenlagen und Oszillatorenstärken zu erwarten. Daneben müßte aber im Spektrum eines Phenylpolyenalazinkomplexes noch eine zweite hypsochrom verschobene Bande auftreten, die der konjugierten Kette der nichtpolarisierten Molekülhälfte entspräche. Die Konjugation entlang der ganzen Polyenkette ist ja durch das Auftreten der positiven Ladung an dem einen N-Atom und der benachbarten C-C-Kette in der Mitte des Moleküls gleichsam unterbrochen. Diese Bande besäße etwa die gleiche Lage und die gleiche Oszillatorenstärke wie ein reiner Phenylpolyenaldehyd mit der gleichen Anzahl von Doppelbindungen. Die von uns vermessenen Spektren der Komplexe der vinylogenen Phenylpolyenalazine mit Metallhalogeniden bestehen jedoch jeweils nur aus einer einzigen Bande (siehe Abb. 17,18,19). Im Vergleich zur Bande eines Phenylpolyenaldehydkomplexes mit derselben Anzahl von Doppelbindungen wie ein Phenylpolyenalazinhalmolekül ist sie stets bathochrom verschoben und besitzt die doppelte Oszillatorenstärke. Eine Komplexbildung gemäß I und II scheidet daher aus.

Die Phenylpolyenalazine sind im Prinzip als Polyene zu betrachten, deshalb sollte noch die Addition eines Acceptors an das C-Atom 1 eines Phenylpolyenalazins gemäß der Formel IV diskutiert werden, wenn diese auch wegen der einsamen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen unwahrscheinlich wird. In diesem Falle wären aber für die Komplexe Absorptionsmaxima zu erwarten,

Diphenylpolyenkomplexe I			1:1-Komplexe der Phenylpolyenalazine	
N	$\lambda_{(max)}$	f	$\lambda_{(max)}$	f
10	550 m μ	1,40	425 m μ	1,34
14	700 m μ	1,86	480 m μ	1,62

die denjenigen der Diphenylpolyene gleicher Anzahl N entsprechen, d.h. derartige Komplexe würden bekanntlich wesentlich langwelliger absorbieren als die von uns vermessenen

Phenylpolyenalazinkomplexe. Die Möglichkeit der Komplexbildung im Sinne der Formel IV scheidet daher ebenfalls aus.

Dieser experimentelle Befund darf als ein eindeutiger Beweis dafür angesehen werden, daß ein Phenylpolyenalazinmolekül im 1:1-Komplexzustand aus zwei völlig gleichartigen Molekülhälften besteht, die denselben Polarisationsgrad besitzen. Die Voraussetzung hierfür ist eine symmetrische Anordnung des Acceptors zwischen den beiden N-Atomen, also die Ausbildung einer Acceptorbrückenbindung zwischen dem Metallhalogenid und der Azingruppe.

Die π -Elektronenverteilung des 1:1-Komplexzustandes wird durch die Formeln IIIa und IIIb dargestellt. Aus ihnen ist zu ersehen, daß die Konjugation der Polyenkette in der Mitte des Moleküls nicht gänzlich unterbrochen wird, sondern nur eine Schwächung erfährt. Die an den beiden N-Atomen durch die Komplexbildung auftretenden halben positiven Ladungen verteilen sich symmetrisch auf beide Molekülhälften. Obwohl deshalb der Grad der Polarisierung und des Bindungsausgleiches der Phenylpolyenalazinkomplexe geringer sein wird, absorbieren diese im Vergleich zu den betreffenden Phenylpolyenaldehydkomplexen bathochrom (durchschnittlich 54 m μ). Demzufolge müssen in die Resonanzkette, die der Hauptabsorptionsbande des Komplexes entspricht, sämtliche π -Elektronen des Moleküls einschließlich der 4 π -Elektronen pro Phenylkern einbezogen sein. Im 1:1-Komplex sind also die Resonanzketten beider Molekülhälften über die Potentialmulde hinweg zu einer größeren Resonanzkette vereinigt. Der Bindungsausgleich zwischen Einfach- und Doppelbindung ist infolge der Polarisierung stärker als in einem reinen Phenylpolyenalazinmolekül, aber geringer als in einem 2A:1D-Komplex. So erklärt sich im Falle der 1:1-Komplexbildung die Größe des Betrages der langwelligen Verschiebung der Absorptionsmaxima im Vergleich zu den reinen Phenylpolyenalazinen und den entsprechenden Phenylpolyenaldehydkomplexen.

Ein Vergleich der Werte der Tabellen 3,4,5,11,12,13 führt

zu folgendem Ergebnis: Die Phenylpolyenalazinkkomplexe mit SbCl_5 , die bei Anwendung höherer Acceptorkonzentrationen entstehen, sind:

- 1.) um durchschnittlich 71 m μ gegenüber den Phenylpolyenaldehydkomplexen mit SbCl_5
- 2.) um durchschnittlich 97 m μ gegenüber den reinen Phenylpolyenalazinen
- 3.) um durchschnittlich 76 m μ gegenüber den entsprechenden reinen Diphenylpolyenen

bathochrom verschoben. Diese Zahlen zeigen sehr deutlich, wie bei den Phenylpolyenalazinkkomplexen der durch die Potentialmulde hervorgerufene Effekt der Hypsochromie (im Vergleich zu den reinen Diphenylpolyenen) überkompensiert wird durch eine bathochrome Wellenlängenverschiebung. Die Ursache hierfür ist die Polarisierung und die Tendenz zum stärkeren Bindungsausgleich zwischen Einfach- und Doppelbindung innerhalb der beiden Molekülhälften. Der Vergleich der durchschnittlichen Wellenlängenverschiebungen pro Zuwachs einer Doppelbindung gestattet Rückschlüsse auf die Stärke des Bindungsausgleichs. Sie beträgt

für die reinen Diphenylpolyene	17,5 m μ
für die reinen Phenylpolyenalazine	19,2 m μ
für die reinen Phenylpolyenaldehyde	36,0 m μ
für die Phenylpolyenalazinkkomplexe mit SbCl_5	28,3 m μ
für die Phenylpolyenalazinkkomplexe mit SbCl_5 (höhere SbCl_5 -Konz.)	31,5 m μ
für die Phenylpolyenalazinkkomplexe mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$	28,3 m μ
für die Phenylpolyenalazinkkomplexe mit SbCl_3	28,3 m μ
für die Phenylpolyenalazinkkomplexe mit SbCl_3 (höhere SbCl_3 -Konz.)	30,0 m μ
für die Phenylpolyenaldehydkomplexe mit SbCl_5	61,5 m μ

Diese Werte bestätigen die bisherigen Annahmen:

- 1.) Der Bindungsausgleich ist für die reinen Diphenylpolyene fast genauso groß wie für die reinen Phenylpolyenalazine. Er dürfte für die reinen Phenylpolyenaldehyde stärker sein, da durch die Carbonylgruppe ein größerer Anteil an polarer Struktur vorhanden ist.

2.) Die Phenylpolyenalazinkomplexe zeigen größere Wellenlängendifferenzen bei Zuwachs von Doppelbindungen als die reinen Phenylpolyenalazine. Dies deutet auf einen stärkeren Bindungsausgleich hin infolge der größeren Beteiligung polarer Strukturen am Grundzustand des Moleküls.

3.) Der Bindungsausgleich dürfte für die Phenylpolyenalazinkomplexe (in Bezug auf das ganze Molekül) geringer sein als für die Phenylpolyenaldehydkomplexe. ($\Delta \mu$: 28 mμ gegenüber 61 mμ).

Die $\epsilon_{\max}$ -Werte der Phenylpolyenalazinkomplexe mit SbCl_5 , SbCl_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$ unterscheiden sich kaum von den $\epsilon_{\max}$ -Werten der Reinspektren (siehe Tabellen, 3, 4, 11, 12, 13 sowie Abb. 25 u. 26).

Die Oszillatorenstärken der Phenylpolyenalazinkomplexe unterscheiden sich praktisch auch nicht von den Oszillatorenstärken der reinen Phenylpolyenalazine und der reinen Diphenylpolyene (Tab. 4, 11, 12, 13 u. Abb. 23 u. 24), sie sind doppelt so hoch wie die der reinen Phenylpolyenaldehyde und deren Komplexe. Die Größe der Oszillatorenstärken beweist, daß die gegenüber der Reinbande eines Phenylpolyenalazins langwellig verschobene Hauptbande einem Komplexzustand entspricht, an welchem sämtliche π -Elektronen des Moleküls beteiligt sind.

Die Verwendung von $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als Elektronenacceptor in CH_2Cl_2 -Lösung führt im Rahmen der von uns durchgeführten Experimente zu demselben Ergebnis, als wenn reines BF_3 als Acceptor in CH_2Cl_2 verwendet würde, da - wie später noch gezeigt wird - das Gleichgewicht $\text{BF}_3 + \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bei den angewendeten Konzentrationen weitgehend auf der Seite des Zerfalls liegt.

In der Tabelle 14 finden wir die den Absorptionsmaxima entsprechenden Anregungsenergien und Störeneurgen für die Phenylpolyenalazinkomplexe mit SbCl_5 . Diese sind um 0,64 eV kleiner als die der reinen Phenylpolyenalazine infolge der größeren Bindungsausgleichung von Einfach- und Doppelbindungen.

Den aus der Differenz der Anregungsenergien von GSP und KSP sich ergebenden Betrag von 0,64 eV könnte man hier auch als Polarisierungsenergie (Energiegewinn)

$E_P = E_{A(GSP)} - E_{A(KSP)}$ bezeichnen. Die entsprechende Bandenverschiebung beträgt 5200 cm^{-1} .

Die E_P - und die $\Delta\tilde{\nu}$ -Werte für die Komplexbildung der Phenylpolyenaldehyde und der Diphenylpolyene mit SbCl_5 sind wesentlich größer:

	Diphenylpolyene	Phenylpolyenalazine
$E_P \text{ (eV)}$	$\sim 1,35$	$\sim 0,92$
$\Delta\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	~ 11000	~ 7200

Die Polarisierung eines Phenylpolyenalazins bezogen auf das gesamte Molekül (1:1-Komplex) ist also sehr viel kleiner, da die einsamen Elektronenpaare des Stickstoffes an der Resonanz der Kette nicht oder nur wenig teilnehmen und ebenso der Einfluß der positiven Ladungen auf die π -Elektronenstruktur der Resonanzkette bedeutend geringer ist.

Mit größer werdender Anzahl der Doppelbindungen werden die Störenergien und die Anregungsenergien der reinen Phenylpolyenalazine und deren Komplexe kleiner (siehe Abb. 27-30). Sie zeigen deutliche Konvergenz. Für die Größe der Wellenlängen der einzelnen Vinylogen der Phenylpolyenalazine im Reinzustand und im Komplexzustand gilt die Beziehung:

$$\lambda_{(\max)} = f\sqrt{N}.$$

Tabelle 14. Störenergien V_o und Anregungsenergien E_A (in eV) für die Phenylpolyenalazine und Phenylpolyenaldehyde.

n	j	N	$\lambda_{\max}$	$\Delta\lambda_{\max}$	E_A	ΔE_A	V_o	ΔV_o
Reine Phenylpolyenalazine								
0	6	12	300		4,15		2,85	
				50		0,60		0,31
1	8	16	350		3,55		2,54	
				33		0,30		0,12
2	10	20	383		3,25		2,42	
				32		0,26		0,12
3	12	24	415		2,99		2,30	
Phenylpolyenalazinkomplexe mit $SbCl_5$ (1:1-Komplex)								
0	6	12	350		3,53		2,23	
				75		0,63		0,34
1	8	16	425		2,90		1,89	
				55		0,32		0,14
2	10	20	480		2,58		1,75	
				40		0,21		0,07
3	12	24	520		2,37		1,68	
Phenylpolyenaldehydkomplexe mit $SbCl_5$								
1	4	8	360		3,44		1,40	
				60		0,49		0,12
2	5	10	420		2,95		1,28	
				63		0,39		0,15
3	6	12	483		2,56		1,13	

Tabelle 15. Phenylpolyenalazinkomplexe mit SbCl_5 (2A:1D), Störenergien (in eV) für Phenylpolyenalazin-halbmoleküle.

n	j	N	λ_{max}	V_0	E_A
0	6	12	360	0,74	3,44
1	8	16	435	0,76	2,85
2	10	20	490	0,84	2,53
3	12	24	550	0,82	2,26

In der Tabelle 15 sind diejenigen Störenergien enthalten, die die 2A:1D-Komplexe haben, wenn der Berechnung die Annahme zugrundegelegt wird, daß die Konjugation in der Mitte des Phenylpolyenalazinmoleküls unterbrochen ist und somit 2 Halbmoleküle vorhanden sind. In die H.KUHN'sche Formel zur Berechnung der Störenergie wird hier nur die Hälfte der π -Elektronen des Elektronengases des ganzen Moleküls eingesetzt. Zum Vergleich sind in der Tabelle 15 die Werte der analogen Phenylpolyenaldehydkomplexe angegeben. Für ein Phenylpolyenalazinhalbmolekül lägen die Störenergien im Bereiche von 0,74-0,82 eV, sie befänden sich damit in der Nähe des eindimensionalen, freien ungestörten Elektronengases. Entsprechend unseren früheren Ausführungen müßten sie auch kleiner sein als die Werte für die Störenergien der Phenylpolyenaldehydkomplexe mit SbCl_5 . Die Rechnung bestätigt dies.

Eine Verschiebung der Maxima der Komplexbanden der Phenylpolyenalazine in Abhängigkeit von der Acceptorstärke findet nur in geringem Maß statt. So zeigen die Wellenlängen λ_{max} für die Komplexe mit BF_3 und SbCl_3 nahezu Übereinstimmung mit den Wellenlängenmaxima der SbCl_5 -Komplexe (siehe Abb. 27 und Tab. 11,12,13). Dieses Verhalten könnte folgende Ursache haben: Mit Abnahme der Acceptorstärke wird infolge schwächerer Polarisierung der Bindungsausgleich im Donatormolekül geringer sein, dafür tritt aber gleichzeitig eine Verstärkung der Konjugation über die Potentialmulde der Azin-

gruppe hinweg entlang der ganzen Polyenkette ein. Diese beiden Effekte erzielen in Bezug auf die Wellenlängenverschiebung entgegengesetzte Wirkungen, so daß Aciditätsunterschiede der Acceptoren nur in geringem Maße zu einer Veränderung der Absorptionswellenlänge führen (1.) schwächere Polarisierung: Tendenz zur Hypsochromie, 2.) Verstärkung der Konjugation zwischen beiden Molekülhälften: Tendenz zur Bathochromie).

4) Die symmetrischen Furylpolyenalazine

Es wäre zu erwarten, daß die Furylpolyenalazine nicht ausschließlich nur zur Bildung von N-Komplexen mit FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren fähig sind, sondern darüberhinaus bestände die Möglichkeit eines Angriffes auf den Furansauerstoff bei höheren Aczeptorkonzentrationen. KRAUSS und SCHNEIDER (50) haben gezeigt, daß die Furylpolyenaldehyde und Furylpolyenketone einer Komplexbildung mit Metallhalogeniden am Furansauerstoff fähig sind.

Die Banden dieser Komplexe sind im Vergleich zu denen der Carbonylsauerstoffkomplexe hypsochrom verschoben. Es konnte jedoch bei den Furylpolyenalazinen auch bei Einwirkung höherer Aczeptorkonzentrationen (ca. $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/lit) keine neue im Vergleich zur N-Komplexbande kürzerwellig verschobene Bande beobachtet werden, die einem Angriff des Acceptors auf den Furansauerstoff entsprochen hätte. Der besondere π -Elektronenzustand, der sich im Molekül unter der Einwirkung der beiden gleichzeitig sowohl am Azinstickstoff als auch am Furansauerstoff angelagerten Acceptoren herausbilden würde, könnte nur zu einer kürzerwelligen Komplexbande führen, da die am Furansauerstoff und am Azinstickstoff gleichzeitig entstehenden positiven Ladungen der ohnehin schwach ausgeprägten Ladungsresonanz des Azinstickstoffkomplexes entgegenwirken würden. Die Wahrscheinlichkeit einer Furansauerstoff-Komplexbildung ist bei den Furylpolyenalazinen sicherlich wesentlich geringer als bei den Furylpolyenaldehyden und -ketonen, wenn nicht sogar ausgeschlossen. Die Einwirkung höherer Aczeptorkonzentrationen auf die Furylpolyenalazine führt nämlich - wie bereits im Kapitel "Phenylpolyenalazine" erörtert wurde - allem Anschein nach zur Anlagerung eines zweiten Moleküls LEWIS-Säure an die Azingruppe des Donatormoleküls. Obwohl die Basizität dieser Gruppe nach erfolgter Addition eines Acceptormoleküls geschwächt sein dürfte, besitzt sie sicherlich noch eine stärkere Donatorwirkung als der positivierte Furansauerstoff. Also wird ein zweites Acceptormolekül ebenfalls

an der Azingruppe angreifen. Die Blockierung beider N-Atome hat aber eine stärkere Polarisierung des Moleküls zur Folge, der Furansauerstoff nimmt einen noch positiveren Charakter an, da sein einsames Elektronenpaar noch stärker in die Resonanz der Kette einbezogen wird. Eine Komplexbildung an dieser Stelle des Moleküls ist daher wenig wahrscheinlich.

Die Tatsache, daß der Furansauerstoffkomplex sich im Falle der Furylpolyenalazine auch bei Anwendung höherer Akzeptorkonzentrationen nicht bildet, unterstützt unsere Annahme der prinzipiellen Existenz eines 2A:1D-Stickstoffkomplexes in diesem Konzentrationsbereich (siehe auch Kapitel "Komplexspektren der Phenylpolyenalazine").

Die Art und Anzahl der Grenzstrukturen, die den Grundzustand der Furylpolyenalazinkomplexe charakterisieren, befinden sich in Analogie zu denjenigen der Phenylpolyenalazinkomplexe. Wir können deshalb auf eine Darstellung der Mesomerieformeln und der Beschreibung des Komplexgrundzustandes an dieser Stelle verzichten. Eine eingehende Behandlung und Diskussion des Problems der Anteiligkeit der verschiedenen Polyenalazinstrukturen erfolgte bereits in den vorausgegangenen Kapiteln.

Im folgenden beschreiben wir die Meßergebnisse aus der spektrographischen Untersuchung der Komplexbildungsreaktionen der Furylpolyenalazine. Zur vergleichenden Betrachtung sind in den Tabellen auch die Werte der entsprechenden Phenylpolyenalazinkomplexe eingefügt. Die spektrographische Vermessung der Furylpolyenalazinkomplexe wurde in CH_2Cl_2 bei 22°C durchgeführt. Als Elektronenacceptoren verwendeten wir SbCl_5 , BF_3 und SbCl_3 .

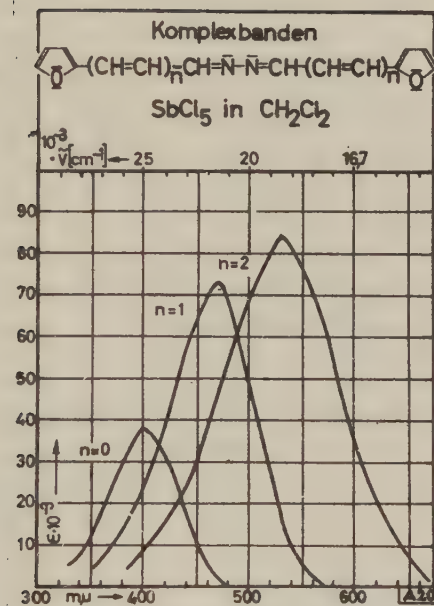


Abb. 20 Die Komplexspektren

der Furylpolyenalazine.

Acceptor: SbCl_5 . Lösungsmittel: CH_2Cl_2

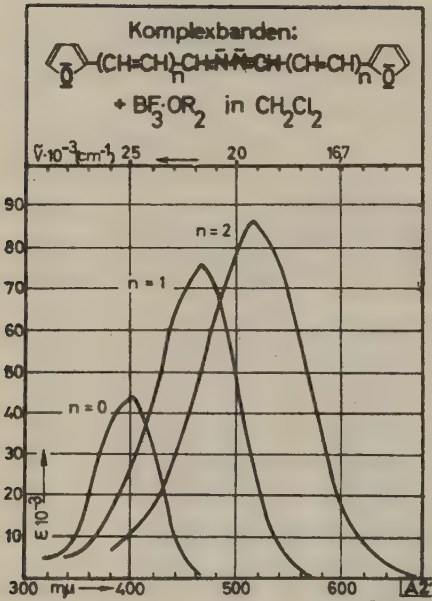


Abb.21:

Komplexspektren der
Furylpolyenalazine.
Acceptor: $\text{BF}_3\cdot\text{OR}_2$
Lösungsmittel: CH_2Cl_2

Abb.22:

Komplexspektren der
Furylpolyenalazine
Acceptor: SbCl_3
Lösungsmittel: CH_2Cl_2

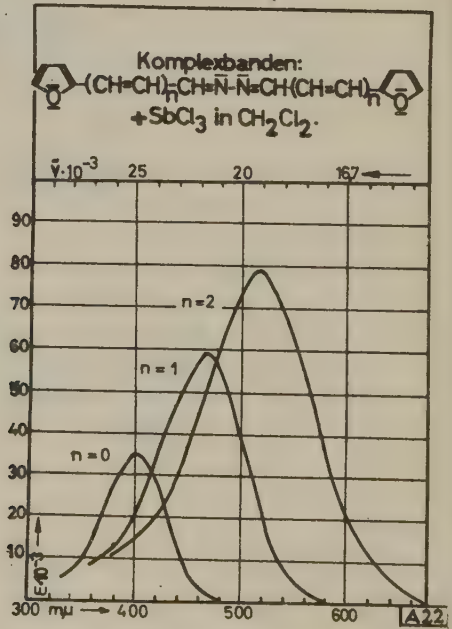


Tabelle 16. Bandendaten für die Komplexe der symm.Furyl-polyenalazine, Furyl-(CH=CH)_n-CH=N-N=CH-(CH=CH)_n-Furyl, mit SbCl₅, BF₃·OR₂ und SbCl₃. (Zum Vergleich auch die Bandendaten der Komplexe der Phenylpolyenalazine).

Verbindung	n	j	N	$\lambda_{\max}$	$\tilde{\nu}_{\max}$	f	f/j	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$
Furylpolyenalazine mit SbCl ₅								
Furfurol-azin	0	6	12	400	25000	0,75	0,125	37,8
Furylacrolein-azin	1	8	16	470	21300	1,39	0,174	73,0
Furylpenta-dienalazin	2	10	20	522 530 540	19200 18900 18500	1,75 1,65 1,56	0,175 0,165 0,156	84,0 84,0 84,0
Furylpolyenalazine mit BF ₃ ·OR ₂								
Furfurol-azin	0	6	12	400	25000	0,82	0,137	44,0
Furylacrolein-azin	1	8	16	465	21500	1,48	0,185	76,5
Furylpenta-dienalazin	2	10	20	515	18400	1,62	0,162	86,3
Furylpolyenalazine mit SbCl ₃								
Furfurol-azin	0	6	12	400	25000	0,69	0,115	35,0
Furylacrolein-azin	1	8	16	460 465	21800 21500	1,20 1,20	0,150 0,150	59,8
Furylpenta-dienalazin	2	10	20	510 515 530	19600 19400 18900	1,59 1,65 1,65	0,159 0,165 0,165	79,0 81,0 81,0
Phenylpolyenalazine mit SbCl ₅								
Benzalazin	0	6	12	350	28600	0,85	0,142	36,6
Zimtaldehyd-azin	1	8	16	420 428	23800 23400	1,35 1,32	0,169 0,165	63,3 63,2
Phenylpenta-dienalazin	2	10	20	480 490	20800 20400	1,62 1,54	0,162 0,154	77,0 77,0
Phenylpolyenalazine mit BF ₃ ·OR ₂								
Benzalazin	0	6	12	350	28600	0,85	0,142	38,8
Zimtaldehyd-azin	1	8	16	410	24400	1,44	0,188	68,0
Phenylpenta-dienalazin	2	10	20	470	21300	1,81	0,181	81,2
Phenylpolyenalazine mit SbCl ₃								
Phenylpenta-dienalazin	1	8	16	470	21300	1,60	0,160	75,0

Tabelle 17. Störenergien V_o (eV), Anregungsenergien E_A (eV) und Polarisationsenergien E_P (eV) der Furylpolyenalazinkomplexe mit $SbCl_5$ und der Phenylpolyenalazinkomplexe mit $SbCl_5$.

	Furylpolyenalazine			Phenylpolyenalazine		
n	0	1	2	0	1	2
J	6	8	10	6	8	10
N	12	16	20	12	16	20
E_A	3,10	2,64	2,37	3,53	2,90	2,58
V_o	1,72	1,58	1,51	2,23	1,89	1,75
E_P	0,60	0,64	0,67	0,62	0,65	0,67

$$E_P = E_A(\text{GSP}) - E_A(\text{KSP})$$

Wie aus der Tabelle 16 ersichtlich ist, zeigen die Wellenlängen der Absorptionsmaxima der Furylpolyenalazinkomplexe mit FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren ebenso wie die reinen Furylpolyenalazine eine deutliche Konvergenz (Abb. 27). So beträgt die Differenz für die $SbCl_5$ -Komplexe zwischen $n=0$ und $n=1$ 70 $m\mu$, zwischen $n=1$ und $n=2$ 52 $m\mu$. Um einen geringfügigen Betrag kleiner sind die Differenzen der $BF_3 \cdot OR_2$ -Komplexe und der $SbCl_3$ -Komplexe. Auch die entsprechenden Differenzen der Phenylpolyenalazine sind von derselben Größenordnung. Die Furylpolyenalazinkomplexe absorbieren erwartungsgemäß langwelliger als die Phenylpolyenalazinkomplexe (Abb. 27). Die Differenz zwischen beiden Verbindungsklassen beträgt für $n=0$ und für $n=1$ ca. 50 $m\mu$, für $n=2$ ca. 40 $m\mu$. Die Gründe für diese Bathochromie der Furylpolyenalazinkomplexe sind schon im Kapitel "Reinspektren der Furylpolyenalazine" ausführlich diskutiert worden.

Eine Verschiebung des Maximums der Komplexbanden in Abhängigkeit von der Acceptorstärke findet nur in geringem Maße statt. Die Ursache dieses Verhaltens wurde bereits im Kapitel "Komplexspektren der Phenylpolyenalazine" dargelegt.

Mit zunehmender Kettenlänge werden die Wellenlängendifferenzen zwischen den Absorptionsmaxima der Reinspektren und der

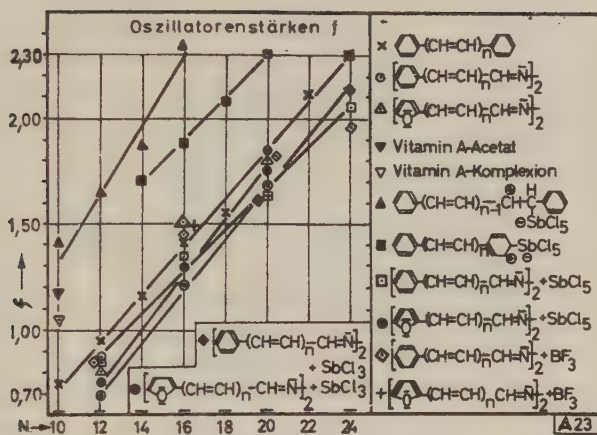


Abb. 23: Oszillatorenstärken f in Abhängigkeit von der Anzahl N der Resonanzelektronen

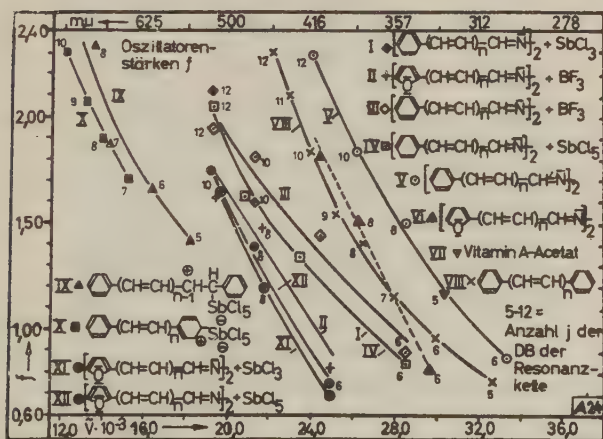


Abb. 24: Oszillatorenstärken f in Abhängigkeit von der Absorptionswellenlänge λ_{max}

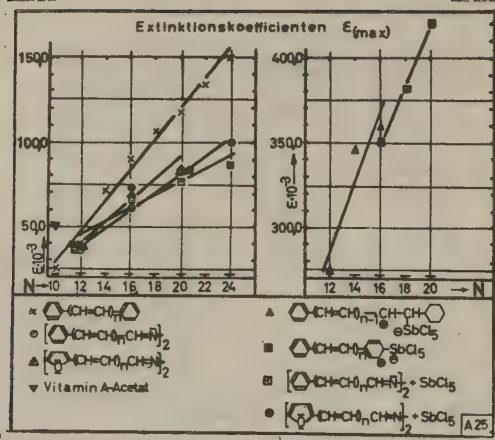


Abb. 25: Extinktionskoeffizienten $E_{(max)}$ in Abhängigkeit von der Anzahl N der Resonanzelektronen.

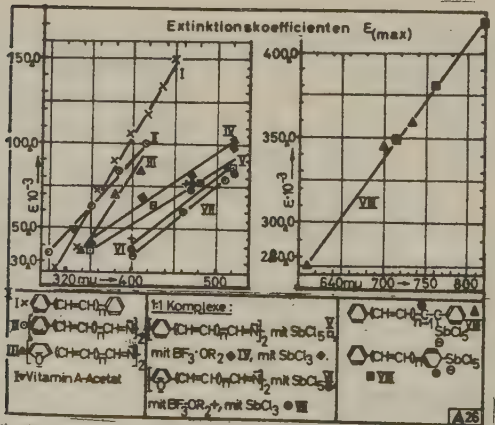


Abb. 26: Extinktionskoeffizienten $E_{(max)}$ in Abhängigkeit von der Absorptionswellenlänge $\lambda_{(max)}$.

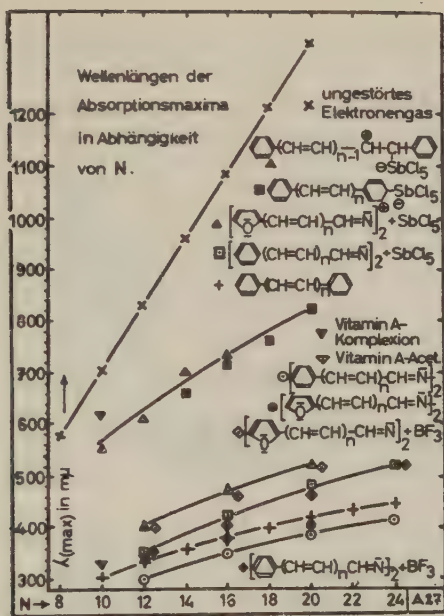


Abb.27:

Wellenlängen der Absorptionsmaxima in Abhängigkeit von der Anzahl N der Resonanz-elektronen.

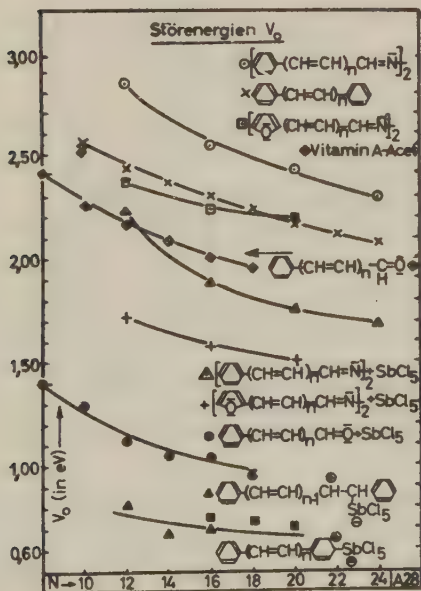


Abb.28:

Störenergien V_0 in Abhängigkeit von der Anzahl N der Resonanzelektronen.

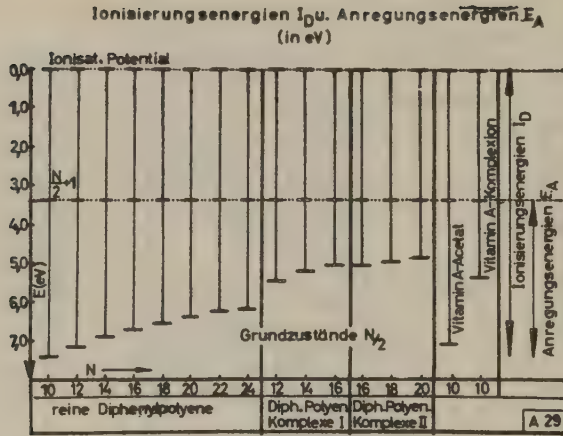


Abb.29: Ionisierungsenergien I_D und Anregungsenergien E_A der Diphenylpolyene und des Vitamin A-Acetats (Reine Verbindungen und Komplexe mit $SbCl_5$)

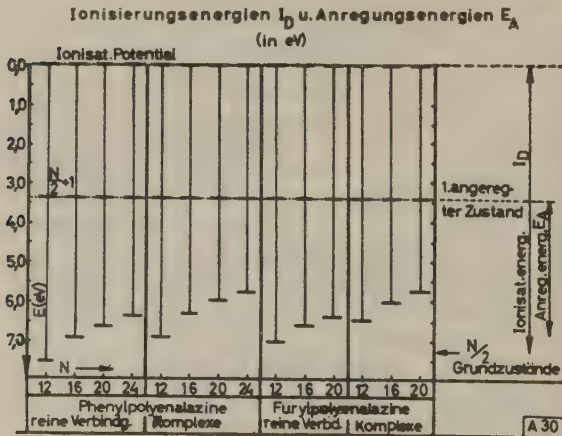


Abb.30: Ionisierungsenergien I_D und Anregungsenergien E_A der Phenyl- und der Furylpolynalazine (Reine Verbindungen und Komplexe mit $SbCl_5$)

Komplexspektren größer, wie sich aus einem Vergleich der Werte der Tabellen 5 und 16 ergibt (Abb.27). Der Differenzzuwachs wird mit größerem n kleiner, so daß der Betrag für die Differenz einem konstanten Wert zustrebt.

In den Abb. 23 und 24 finden wir nun die Oszillatorenstärken sämtlicher von uns untersuchten Verbindungsklassen sowohl als Funktion von N als auch als Funktion von $\tilde{\nu}_{\max}$ dargestellt. Die f -Werte der Diphenylpolyene, Phenylpolyenalazine und Furylpolyenalazine differieren bei jeweils gleicher Anzahl N mehr oder weniger stark. Auf den Geraden 1-4 der Abb. 23 liegen die f -Werte von Verbindungen, deren Bindungscharakter polyenartig ist (alternierender Bindungscharakter). Sie besitzen also ungefähr die gleiche π -Elektronenstruktur. Deshalb sind hier die Unterschiede in den experimentell ermittelten Oszillatorenstärken im allgemeinen geringer. Sie können evtl. auf eine Änderung der Anzahl der effektiv an der Resonanz teilnehmenden π -Elektronen zurückgeführt werden. Als Ursache hierfür dürfen unterschiedliche sterische bzw. unterschiedliche Konfigurationsverhältnisse oder der Einfluß von Molekülgruppen, deren Bindungssystem von demjenigen der Polyenkette abweicht, angenommen werden (176).

Die Oszillatorenstärken liegen aber für cyaninartige Verbindungen, wie z.B. für die Diphenylpolyenkomplexe I und II (Kurven 5 und 6) bedeutend höher als für konjugierte Systeme mit alternierendem Bindungscharakter (für Cyanine: $f = 0,134 (N+1)$).

Kleinere Unterschiede in der π -Elektronenverteilung isoelektronischer Verbindungen drücken sich in wesentlich stärkerem Maße in einer Verschiebung der jeweiligen Absorptionsmaxima aus als in einer Veränderung der Oszillatorenstärken. So besitzen verschiedene konjugierte Systeme gleicher Anzahl N , die sich in der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ beträchtlich unterscheiden, praktisch dieselbe Oszillatorenstärke. Dies ergibt sich aus einem Vergleich der Funktionskurven der Abb. 23 und 24. Die f -Werte stellen also doch weitgehend ein Maß

dar für die Anzahl der Resonatoren. Nur grundlegende Änderungen in der π -Elektronenstruktur sowie größere Konfigurationsunterschiede führen zu charakteristischen Unterschieden in der Größenordnung der Oszillatorenstärken.

Die f/j-Werte liegen für die Anfangsglieder der von uns untersuchten vinylogen Reihen bedeutend tiefer als für die höheren Vinylogen. Als mögliche Ursache für dieses Verhalten darf die Aromatisierungsenergie der endständigen Ringe angesehen werden, die eine uneingeschränkte Teilnahme der π -Elektronen des Ringes an der Resonanz der Polyenkette verhindert. Dieser Effekt wirkt sich logischerweise umso stärker auf die Resonanz des gesamten Systems aus, je kürzer die Resonanzkette ist. Für die Reinbanden der Furylpolyenalazine, Phenylpolyenalazine und Diphenylpolyene sowie für die Komplexbanden der Furylpolyenalazine und Phenylpolyenalazine beträgt der f/j-Wert von n=1 an aufwärts 0,150 - 0,190. Dagegen liegen die f/j-Werte der Anfangsglieder n=0 in der Größenordnung von 0,116 - 0,140.

Die Rein- und die Komplexbanden der Furylpolyenalazine besitzen etwas höhere Extinktionskoeffizienten als die betreffenden Banden der Phenylpolyenalazine (Abb. 25 und 26). Die außerordentlich großen Werte für die Extinktionskoeffizienten der Diphenylpolyenkomplexe I und II sind auf den hohen Polarisationsgrad und die cyaninartige π -Elektronenstruktur dieses Verbindungstypus zurückzuführen.

Die Anregungsenergien (Abb.30) sowie die Störenergien (Abb.28) der Furylpolyenalazine sind entsprechend ihrer höheren Absorptionswellenlängen (Abb.27) kleiner als diejenigen der Phenylpolyenalazine. Wie schon im Kapitel "Reinspektren der Furylpolyenalazine" erwähnt wurde, sind die kleineren Störenergien der Furylpolyenalazine eine Folge des Diencharakters des Furylrings. Die Potentialmulde im Bereiche des Furankernes ist infolge der geringeren Resonanzenergie des Ringes kleiner. Aus diesem Grunde ist auch der auf die Resonanzkette ausgeübte Elektronensog geringer und deshalb die Beweglichkeit der π -Elektronen entlang der Kette weniger gestört.

In den Abbildungen 27-30 sind die Werte für die Absorptionswellenlängen, Störenergien, Anregungsenergien und Ionisationsenergien von sämtlichen untersuchten vinylogenen Reihen enthalten. Es wurden nun auch die $\lambda_{(\max)}$ -Werte berechnet, welche die von uns untersuchten konjugierten Systeme haben müßten, wenn sich die betreffenden Moleküle im Zustande symmetrischer Ladungsresonanz, d.h. im Zustande des ungestörten eindimensionalen Elektronengases befänden. Wie in Abb. 27 gezeigt und erneut bestätigt wird, gilt für diese Elektronengaswellenlängen die Beziehung $\lambda_{(\max)} = f(N)$. Die anderen Systeme folgen der Beziehung $\lambda_{(\max)} = f(N^{1/2})$. Die Diphenylpolyenkomplexe I und II haben sich in ihrer π -Elektronenstruktur dem ungestörten Elektronengaszustand am stärksten angenähert. Dieser Sachverhalt ergibt sich auch aus den Störenergien und Anregungsenergien.

Die Polarisationsenergie E_p ist für die Furylpolyenalazine ebenso groß wie für die Phenylpolyenalazine. Mit Zunahme der Kettenlänge findet ein schwacher Anstieg statt. Auch die Polarisationsenergie konvergiert gegen einen konstanten Wert. Vom Standpunkt der SCHEIBE'schen Wasserstoffähnlichkeit aus betrachtet, entspräche die Energiedifferenz $E_p = E_{A(GSP)} - E_{A(KSP)}$ demjenigen Energiebetrag, um den sich die Ionisierungsenergie des Donators beim Übergang vom Reinzustand in den Komplexzustand geändert bzw. um den sich der Grundzustand des Donators infolge Komplexbildung dem 1. angeregten Zustand angenähert hat. Der erste angeregte Zustand $N/2 + 1$ nimmt nach SCHEIBE bekanntlich für alle organischen Verbindungen stets dieselbe Energielage ein (Vergleiche auch Abb. 29 u. 30). Auf eine tabellarische Zusammenstellung der Werte für die Anregungsenergien, Störenergien und Polarisationsenergien der Komplexe mit BF_3 und $SbCl_3$ können wir verzichten, da sich praktisch kein Unterschied zu den Werten der $SbCl_5$ -Komplexe ergibt.

C) Bildungsgleichgewichte

Sowohl zur Charakterisierung der Komplexe vom Standpunkt der Bindungstheorie aus als auch für die Kinetik katalytischer Reaktionen ist die Kenntnis der Bildungsgleichgewichte von primärer Bedeutung. Der Vergleich der Komplexbildungskonstanten der einzelnen Verbindungen innerhalb einer vinylogenen Reihe aber auch verschiedener vinylogener Reihen läßt interessante Gesetzmäßigkeiten erkennen. So können beispielsweise bei Verwendung ein und desselben Polyens, jedoch Variation der LEWIS-Säuren, diese, aufgrund der ermittelten $\log K_B^C$ -Werte, in eine relative Aciditätskala eingeordnet werden. Im umgekehrten Sinne stellt der $\log K_B^C$ -Wert bei Konstanz der LEWIS-Säure ein Maß dar für die Stärke der Basizität des betreffenden Elektronendonators. Hierbei ist die Abhängigkeit des $\log K_B^C$ -Wertes von der Anzahl der Konjugationen augenscheinlich. Je größer die Anzahl der in Konjugation befindlichen π -Bindungen ist, desto kleiner wird die Differenz zwischen dem obersten besetzten Niveau des Grundzustandes und dem ersten angeregten Zustand, desto kleiner wird die Ionisationsenergie des Donators im Sinne der SCHEIBE'schen Wasserstoffähnlichkeit (Abb. 29 und 30). Die thermodynamische Stabilität eines Komplexes wiederum ist umso größer, je kleiner die Ionisationsenergie des Donators und je größer die Acceptorstärke des Acceptors ist. Demzufolge nehmen also die $\log K_B^C$ -Werte für die Komplexbildungsreaktionen mit länger werdender Kette zu.

Die Vermessung von Gleichgewichten iso- π -elektronischer Verbindungen ermöglicht es, den Einfluß der jeweils vorhandenen funktionellen Gruppen oder Heteroatome auf die Basizität der betreffenden Moleküle zu studieren. Auch bei Anwesenheit von zwei oder mehr funktionellen Gruppen in einem Molekül, die bezüglich ihrer Basizität miteinander in Konkurrenz treten und deren unterschiedliche Reaktionsfähigkeit sich nicht ohne weiteres abschätzen läßt, ist mit Hilfe von

Gleichgewichtsmessungen eine Differenzierung der genannten Eigenschaften möglich.

In neuerer Zeit haben sich zahlreiche Autoren mit der Frage der relativen Acceptorstärke von LEWIS-Säuren befaßt.

Über die Ermittlung von Gleichgewichtskonstanten für die Einwirkung von Trichloressigsäure auf ω -[p-Methoxyphenyl]-polyenaldehyde ($n = 1-7$), verschiedene Carotinoide und Azulen wird von WASSERMANN berichtet (162). THOMAS und BRANCH (163) haben Protonenreaktionen mit Polyenaldehyden und Polylenketonen vermessen. Ebensolche Untersuchungen beschreiben GOLD und TYE (164) für einige Diphenyläthylenverbindungen und Diphenylcarbinol, EISTERT, MERKEL und REISS (165) für β -Diketone, sowie HAMMET (166) für Benzophenon. Eine ganz besondere Beachtung fanden die Jod-Komplexe (183).

Im folgenden mögen einige Arbeiten über die Untersuchung der relativen Acceptorstärke von FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren (Anm.) sowie der Gleichgewichtsreaktionen bei Einwirkung dieser Katalysatoren auf organische Donatoren erwähnt sein.

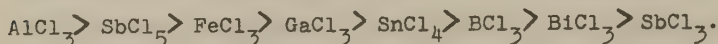
GLEN (64) führte Versuche zur Bestimmung der relativen katalytischen Wirksamkeit von Metallhalogeniden bei der Isomerisierung Cyclohexan $\rightleftharpoons$ Methylcyclopentan, bei der Alkylierung von Benzol und bei der Polymerisation von Styrol durch. Er erhielt folgende Abstufung in der Wirksamkeit der Katalysatoren:

$Al_2Br_6 > Ga_2Br_6, Ga_2Cl_6 > Fe_2Cl_6, SbCl_5 > ZrCl_4, BF_3, BCl_3, SnCl_4, SbCl_3.$

JENSEN und BROWN (68) finden für die Komplexbildungsreaktion mit Benzoylchlorid - ebenso wie COTTER und EVANS (167) auf

Anm.: Die Erscheinung, daß je nach Stärke des Acceptors sich eine unterschiedliche Verschiebung der Komplexabsorptionsbande ergibt, scheint aufgrund bisheriger Untersuchungen von KRAUSS und Mitarbb. (48)(49)(50)(51) weitgehend auf Carbonylgruppen-Donatoren beschränkt zu sein. Die Addition eines Elektronenacceptors an das einsame Elektronenpaar des Sauerstoffs erfolgt mit unterschiedlicher Bindungsstärke, infolgedessen ist auch der polarisierende Einfluß auf das Donatormolekül verschieden groß. Die Polyenaldehyde, die reinen Polyene und die Phenylpolyenalazine zeigen diesen Effekt nicht.

Grund von Gleichgewichtsmessungen für die Ionisation von Triarylmethylchloriden durch Metallhalogenide - folgende relative LEWIS-Säurenstärke der FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren:



STONE (184) ermittelte die Gleichgewichte für die Reaktionen von Aminen mit Borhalogeniden. Für die Acceptorstärke der Borhalogenide ergab sich nach BAX (143) aus der Messung des elektrischen Dipolmomentes von Pyridin- und Trimethylamin-Bortrihalogenidkomplexen die Reihenfolge: $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$. Würde man für die Beurteilung der LEWIS-Säurestärke lediglich die Elektronegativität der Halogenatome zugrunde legen, wie dies des öfteren geschieht, so müßte die Reihenfolge genau umgekehrt sein, infolge der stärkeren Elektronenverarmung am Boratom des Bortrifluorides. Nun findet aber eine Adduktbildung mit dem Elektronendonator nur unter Umwandlung des trigonalen Bortrihalogenid-Valenzzustandes in den tetragonalen Valenzzustand statt. Dieser Vorgang benötigt Energie. Nach Berechnungen von COTTON sinkt dieser Energiebetrag in der Richtung vom BF_3 zum BBr_3 . Auf diese Weise wird der Effekt der Elektronenverarmung am Boratom, der im Falle des Bortrifluorides besonders stark ausgeprägt ist und diesem eine gute Acceptoreigenschaft verleihen müßte, vollständig kompensiert bzw. überkompensiert. Dies ist auch für die Aluminiumhalogenide zutreffend. (Für das SbCl_5 erfolgt bei der Komplexbildung eine Umwandlung des trigonalen bipyramidalen Valenzzustandes in den octaedrischen Valenzzustand).

Im Zusammenhang mit Dipolmessungen studierte STROHMEIER (161) die Anlagerung von metallorganischen Verbindungen an das einsame Elektronenpaar des Sauerstoffes im Dioxan. KRAUSS und NARDI (52) führten in jüngster Zeit spektrographische Untersuchungen zur Bestimmung der LEWIS-Säure-Eigenschaften von Metallphenylverbindungen durch. Sie studierten den Verlauf der Komplexbildungsreaktionen von Polyenverbindungen mit

Bortriphenyl, Quecksilberdiphenyl, Zinntetraphenyl, Zinn-triphenylacetat sowie die Reaktion der Übertragung eines Phenylanions auf Aldehyde.

Über die Einwirkung von FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren auf langkettige Konjuenverbindungen mit funktionellen Gruppen wie beispielsweise $-CH=O$ oder $-CH=N-$ sowie über die Ermittlung von Gleichgewichtskonstanten speziell für solche Komplexbildungsreaktionen auf dem Wege der Vermessung der langwelligen Hauptabsorptionsbanden konnten wir bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt so gut wie keine Angaben in der einschlägigen Literatur finden. Gerade für die langkettigen Polyene existiert aber in besonderem Maße die Möglichkeit einer exakten Vermessung der Komplexgleichgewichte nach der spektrographischen Methode, da die Hauptabsorptionsbande der Komplexe gegenüber derjenigen der reinen Donatoren im allgemeinen stark bathochrom verschoben liegt. Diese hochkonjugierten π -Bindungssysteme sind daher gut geeignet für Untersuchungen zum Studium der homogenkatalytischen Primärreaktionen. Beispielsweise stellt der Typus dieser Primärkomplexe auch die erste Stufe der Ionenkettenpolymerisation dar.

Aus den erwähnten Gründen haben KRAUSS und Mitarbb. (48)(49)(50)(51) eine umfangreiche und systematische Untersuchung an verschiedenen vinylogenen Polyenen mit funktionellen Gruppen durchgeführt. Von Interesse war es hierbei, die Stärke der jeweiligen LEWIS-Base sowie die Größe des Unterschiedes der thermodynamischen Stabilität der einzelnen Komplexe zu ermitteln. In manchen Fällen konnte auch die Kinetik der Komplexbildungsreaktionen aufgeklärt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte eine Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse der Komplexbildungsreaktionen von Diphenylpolyenen, von Vitamin A-Acetat, von Phenylpolyenalazinen, von Furylpolyenalazinen und von Phenylpolyenaldehyden mit den FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren $SbCl_5$, BF_3 und $SbCl_3$.

Es möge nun die Methodik der Gleichgewichtsbestimmung dargestellt werden.

Für die Bildungskonstante der Reaktion



gilt ganz allgemein

$$K_B = \frac{(D_m A_n)}{(D)^m \cdot (A)^n} \cdot \frac{f_{D_m A_n}}{f_D^m \cdot f_A^n} = K_B^C \cdot \frac{f_{D_m A_n}}{f_D^m \cdot f_A^n} \quad (1)$$

Die Messungen wurden in CH_2Cl_2 bei $295^\circ \pm 0,50^\circ K$ durchgeführt. Die Aktivität der Reaktionsteilnehmer war nicht bekannt, ihre Konzentrationen waren jedoch im allgemeinen $< 10^{-3} \text{ Mol/lit.}$ Deshalb kann in Konzentrationen gerechnet werden. Um a priori jeglichen Irrtum zu vermeiden und etwaigen Einwänden zu begegnen, geben wir die Bildungskonstante als K_B^C an, d.h. es handelt sich hier um eine Konstante, die unter ganz bestimmten Voraussetzungen in der Lösung vermessen worden ist. Die Ermittlung der Konzentrationen erfolgte - aufgrund der Gültigkeit des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes für D und DA - durch Vermessung der starken Banden bzw. der Bandenmaxima von D und DA. Der Acceptor selbst besitzt kein absorptionsspektrographisches Untersuchungsgebiet. Es gibt eine Reihe von Methoden zur Durchführung der Rechnungen. Wir haben die Konzentrationen aus den gemessenen Extinktionen E ($E = \log I_0/I$) und den maximalen Extinktionskoeffizienten ϵ_D und $\epsilon_{(DA)}$ ($\epsilon = \frac{1}{c \cdot d} \log I_0/I$ [lit. $\text{Mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) der Bandenmaxima berechnet. Für beide Größen beträgt der mittlere Fehler 2%.

$$\text{Es gilt nun: } (D) = \frac{E_D}{\epsilon_D}, \quad (DA) = \frac{E_{DA}}{\epsilon_{DA}}; \quad (DA) + (D) = (D)_0. \quad (2)$$

(D_0 = vorgegebene Donatorkonzentration; ϵ_D = maximaler Extinktionskoeffizient des reinen Donators; ϵ_{DA} = maximaler Extinktionskoeffizient des reinen Komplexes)(Anm.)

Anm.: (DA) = Gesamtkomplexkonzentration im Gleichgewichtszustand.
 (D) = vorgegebene Donatorkonzentration
 $(D)_0$ = Donatorkonzentration im Gleichgewichtszustand
 $(A)_0$ = vorgegebene Aczeptorkonzentration (A)=Aczeptorkonzentration im Gleichgewichtszustand.

Die Donatorbande streute in der Mehrzahl der Fälle nur unwesentlich oder gar nicht in den Wellenlängenbereich des Absorptionsmaximums der DA-Bande hinüber, so daß keine oder nur relativ kleine Korrekturen bezüglich einer vorhandenen Superposition notwendig waren. Da für die von uns vermessenen Komplexe ein Verhältnis zwischen Donator und Acceptor von 1:1 anzunehmen ist, folgt für die Acceptor-konzentration: $(A) = (A)_0 - (DA)$. Somit sind hier alle Größen einer direkten Bestimmung zugänglich. Man kann natürlich auch andere Verfahren anwenden, so ist z.B. eine Ermittlung der $\log K_B$ -Werte über die jeweils gemessenen Extinktionskoeffizienten ϵ_g möglich. ($\epsilon_g = \frac{E}{(D)_0}$)

Aufgrund der Additivität der Extinktionsmodule E gilt:

$$E = (D)_0 \epsilon_g = (D) \epsilon_D + (DA) \epsilon_{DA}; \quad (D)_0 = (D) + (DA)$$

$$\epsilon_g ((D) + (DA)) = (D) \epsilon_D + (DA) \epsilon_{DA}$$

$$\epsilon_g (D) + \epsilon_g (DA) = (D) \epsilon_D + (DA) \epsilon_{DA}$$

$$\epsilon_g (D) - (D) \epsilon_D = (DA) \cdot \epsilon_{DA} - \epsilon_g (DA)$$

$$(D)(\epsilon_g - \epsilon_D) = (DA)(\epsilon_{DA} - \epsilon_g)$$

$$\frac{(DA)}{(D)} = \frac{\epsilon_g - \epsilon_D}{\epsilon_{DA} - \epsilon_g} \quad (3)$$

$$\log K_B^C = \log (D_m A_n) - m \log(D) - n \log(DA) \quad m = n = 1$$

$$\log K_B^C = \log \frac{(DA)}{(D)} - \log(A) \quad (4)$$

$$\log \frac{(DA)}{(D)} = \log K_B^C + \log(A) = \log \frac{\epsilon_g - \epsilon_D}{\epsilon_{DA} - \epsilon_g} \quad (5)$$

Der Richtungsfaktor der Funktion (Gl. 5) muß den Wert 1 besitzen. (1:1-Komplex).

$$\text{Für } \log \frac{\epsilon_g - \epsilon_D}{\epsilon_{DA} - \epsilon_g} = 0, \text{ ergibt sich } \log K_B^C = -\log(A)$$

Weitere Möglichkeiten zur Berechnung der Komplexgleichgewichte finden wir in einer Neuerscheinung von SCHLÄFER: "Komplexbildung in Lösung" (Springer Verlag 1961, S. 232 ff.) (185).

Für die Bestimmung der Gleichgewichte legten wir unseren Berechnungen in allen Fällen nur die Extinktionskoeffizienten der Bandenmaxima zugrunde. Man könnte selbstverständlich auch die ϵ -Werte von Punkten vermessen, die auf den abfallenden Ästen der Bande liegen. Dies würde zu einer Erhöhung des statistischen Materials aus einer Meßreihe führen und vielleicht auch den mittleren Fehler des Mittelwertes

$m_M = \pm \left(\frac{\sum \delta^2}{n(n-1)} \right)^{1/2}$ erniedrigen. Wir haben aber hierauf bewußt verzichtet, weil die Meßwerte auf absteigenden Ästen mit beträchtlichen Schwankungen behaftet sein können, für die Bandenmaxima besteht dieser Nachteil in weitaus geringerem Maße.

Bevor wir uns der Beschreibung der Meßergebnisse zuwenden, mögen noch 2 Gleichgewichtsreaktionen etwas ausführlicher besprochen werden, die in ganz bestimmten SbCl_5 - und BF_3 -Konzentrationsbereichen einen Fehler des $\log K_B$ -Wertes für die Komplexbildungsgleichgewichte verursachen können. Es handelt sich hierbei um:

- 1) Das Dissoziationsgleichgewicht $\text{SbCl}_5 \rightleftharpoons \text{SbCl}_3 + \text{Cl}_2$
- 2) Das Gleichgewicht $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightleftharpoons \text{BF}_3 + \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Die Gleichgewichtsmessungen mit SbCl_5 als Acceptor führen teilweise zu so kleinen Konzentrationen des Antimonpentachlorid, daß in deren Bereich schon mit dem Einfluß des Gasphasengleichgewichtes $\text{SbCl}_5 \rightleftharpoons \text{SbCl}_3 + \text{Cl}_2$ gerechnet werden könnte. Wir müssen daher diesen möglichen Einfluß überschlagsmäßig kurz diskutieren. BRAUNE und TIEDJE (186) haben die Dissoziation des Antimonpentachlorides im Temperaturintervall von 120°C bis 260°C vermessen. Die Ergebnisse ihrer Untersuchungen lassen sich darstellen durch die Gleichung $\log K_p = - \frac{3570}{T} + 9,740$. Würde man annehmen, daß weder die

Bildungsenthalpie noch die Bildungsentropie ($\Delta H = -16,32$ [kcal/Mol], $\Delta S = -24,2$ [cal/Mol. Grad]) Temperaturfunktionen sind, dann wäre für 295°K ein $\log K_B^c$ -Wert von $\sim 6,75$ zu erwarten. Gemäß der Beziehung

$$K_B^c = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 \cdot c_0} \quad (c_0 = \text{Ausgangskonzentration für } SbCl_5 = (A)_0; K_D^c = 1/K_B^c)$$

müßte dann bei einer Ausgangskonzentration von $c_0 = 10^{-5}$ Mol/lit schon ein Zerfall von 12% (siehe Abb.31) eingetreten sein. Für ein Donator-Acceptor-Komplexgleichgewicht, welches im Dissoziationsbereich des $SbCl_5$ liegt, ergäbe sich wegen $(A)_0 = (A) + (DA)$ eine Abweichung von der Funktion $\log DA/D = \log K_B^d + \log (A)$. Unsere Versuche zeigten jedoch, daß selbst bei einer $SbCl_5$ -Konzentration von $2 \cdot 10^{-7}$ Mol/lit keine derartige Abweichung auftritt. Wir führten nun auch Gleichgewichtsvermessungen mit $SbCl_5$ unter Zusatz von $SbCl_3$ in einer um ca. 2 Zehnerpotenzen höheren Konzentration als der des $SbCl_5$ durch, um eine eventuelle Dissoziation des $SbCl_5$ zurückzudrängen (das $SbCl_3$ selbst geht hier keine Reaktion mit dem Donator ein). Die Anwendung beider Methoden führte innerhalb der Fehlergrenzen ($\sim 0,05 \log 10$ - Einheiten) zu den gleichen Werten. Es darf daher angenommen werden, daß die Bildungskonstante des $SbCl_5$ in CH_2Cl_2 um etwa $2 \log K_B$ -Einheiten höher liegt als in der Gasphase. Aber auch für den Fall, daß bei sehr niedriger $SbCl_5$ -Konzentration in CH_2Cl_2 eine Dissoziation stattfände, dürfte diese kaum einen Einfluß auf ein in demselben Konzentrationsbereich liegendes Donator-Acceptor-Gleichgewicht haben, da die Geschwindigkeit der Dissoziationsreaktion bei 295°K äußerst gering sein muß. BRAUNE und TIEDJE geben für die Einstellung des Gleichgewichtes bei 442°K eine Reaktionsdauer von bereits 8 1/2 Stunden, bei 414°K eine Reaktionsdauer von 11 Stunden an. Für jede unserer Gleichgewichtsmessungen verwendeten wir jedoch nur unmittelbar vor der Messung zubereitete und eingestellte Reagenslösungen. Wir glauben daher berechtigt zu sein, das Dissoziationsgleichgewicht $SbCl_5 \rightleftharpoons SbCl_3 + Cl_2$ in CH_2Cl_2 vernachlässigen zu können. Es ist beabsichtigt, dieses Gleichgewicht

mit einem geeigneten Indikator zu untersuchen.

Zum Vergleich seien auch nach MOLWYN-HUGHES (187) entsprechende Daten des Gleichgewichtes $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$ dargestellt:

Gas : $\log K_D = -2,70$ und $\Delta H = 13,7$ [Kal/Mol]
 $CHCl_3$: $\log K_D = -0,70$ und $\Delta H = 21,2$ [Kal/Mol] bei 295°K

Zwischen Gasphase und Lösungsmittelphase existiert ein Unterschied in der Gleichgewichtslage, die Differenzbeträge sind: $\Delta \log K_B \sim 2,00$ und $\Delta \Delta H = 7,5$ [Kal/Mol]

Den zweiten Fall der Berücksichtigung eines Gleichgewichtes haben wir bei $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Auf Grund von Messungen in der Gasphase ergibt sich nach BROWN bei 295°K ein $\log K_B$ -Wert von 2,10. In Abb. 31 finden wir eine Darstellung der Dissoziationskurve. Das Gleichgewicht $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2 \rightleftharpoons BF_3 + O(C_2H_5)_2$ konnte in unserem Laboratorium mit dem Indikator Cinnamalacetophenon in CH_2Cl_2 aus der Abweichung der Gleichgewichtsfunktion $\log \frac{(DA)}{(D)} = \log K_B^d + \log (BF_3 \cdot OR_2)$ der Reaktion Cinnamalacetophenon + $BF_3 \cdot OR_2$ ermittelt werden. Die Gleichgewichtsfunktion müßte eine Gerade sein, wenn das BF_3 -Ätherat vollkommen dissoziiert wäre und die Donatorkonzentration $(D)_0 \ll (BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2)_0 \sim (BF_3)$ wäre. Im Gleichgewichtsgebiet des BF_3 -Ätherates muß sein: $(BF_3) < (BF_3 \cdot OR_2)_0$;

$$K_B = \frac{(BF_3 \cdot \text{Ätherat})}{(BF_3)(\text{Äther})}. \text{ Es bleibt jedoch stets } (D)_0 \ll (BF_3).$$

Daher ist die Gleichgewichtsfunktion in Richtung der $\log(A)$ -Achse abgelenkt (Abb. 32). Aus der Differenz der bei praktisch völliger Dissoziation des $BF_3 \cdot OR_2$ ermittelten Gleichgewichtsgeraden (extrapoliert) und der gemessenen Kurve ergibt sich $(BF_3 \cdot \text{Ätherat})_0 - (BF_3) = (BF_3 \cdot \text{Ätherat})$. Somit erhält man das Gleichgewicht für die Dissoziationsreaktion des BF_3 -Ätherates. In der Abb. 31 ist der Dissoziationsgrad in CH_2Cl_2 dargestellt, der sich aus der Bildungskonstanten $\log K_B^d = 2,10 \mp 0,05$ ergibt. Demnach würde die Dissoziation des BF_3 -Ätherates in CH_2Cl_2 mit der der Gasphase übereinstimmen.

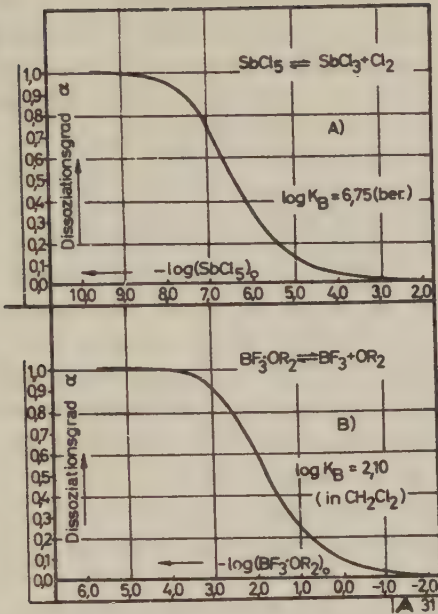


Abb. 31

A) Dissoziationsgrad in Abhängigkeit von der vorgegebenen SbCl_5 -Konzentration $(A)_0$

B) Dissoziationsgrad in Abhängigkeit von der vorgegebenen $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$ -Konzentration $(A)_0$

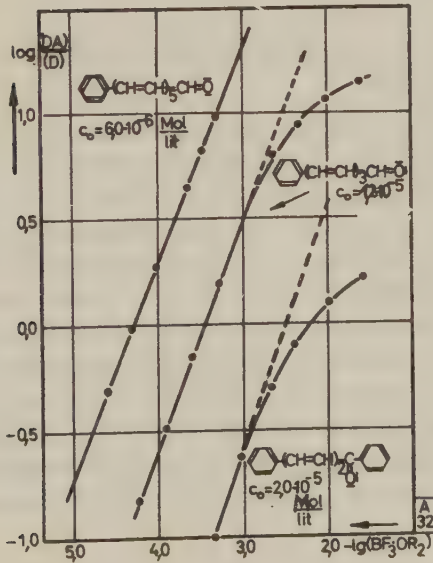


Abb. 32

$\log(DA)$ als Funktion von $-\log(\text{BF}_3\text{-Ätherat})$ aufgetragen:

- 1) für Phenylundekapentaenal
- 2) für Phenylheptatrienal
- 3) für Cinnamalacetophenon

Wie aus der Abb. 32 ersichtlich ist, wäre auch für das Gleichgewicht Phenylheptatrienal + $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$ im Bereiche höherer Acceptorkonzentrationen eine Abweichung von der Gleichgewichtsggeraden zu erwarten; für das Gleichgewicht Phenylundekapentaenal + $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$ tritt keine derartige Abweichung auf, da bei den angewendeten $(\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2)_0$ -Konzentrationen eine vollständige Dissoziation in BF_3 und $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ stattgefunden hat. Es ist beabsichtigt, mit der Indikatormethode das BF_3 -Ätheratgleichgewicht auch in anderen Lösungsmitteln genau zu vermessen.

1) Die Diphenylpolyene.

Die Diphenylpolyene zeigen bei Einwirkung von FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren ein in verschiedener Hinsicht kompliziertes und zunächst unübersichtliches Verhalten, welches dadurch bedingt ist, daß

- 1.) zwei Komplexe nebeneinander entstehen,
- 2.) diese Komplexe verhältnismäßig schnell weiterreagieren zu Folgeprodukten
- 3.) bei Anwesenheit eines dritten Reaktionspartners, z.B. Acetylchlorid, ein teilweise erheblicher Unterschied sowohl in den Bildungsgeschwindigkeiten der beiden Komplexe als auch in den Zerfallsgeschwindigkeiten existiert und somit die Einstellung des normalen Verteilungsverhältnisses zwischen den beiden Komplexen gestört wird.

Eine einwandfreie Deutung und Bestimmung der Gleichgewichte ist deshalb mit Schwierigkeiten verknüpft. Andererseits war es jedoch von Bedeutung, zumindest die ungefähre Lage der Bildungsgleichgewichte zu ermitteln, um eine Vergleichsmöglichkeit mit den wesentlich genauer vermeßbaren Donator-Acceptor-Gleichgewichten der Phenylpolyenalazine, der Furylpolyenalazine, des Vitamin A-Acetats und anderer Polyene mit funktionellen Gruppen zu besitzen. Die Vielfalt der Untersuchungen, die Variation der Reaktionsbedingungen (Änderung der Reagenskonzentration, der Polyenkonzentration, Anwesenheit eines Kokatalysators), die Anwendung von Näherungsverfahren und schließlich die vergleichende Betrachtung der gewonnenen

Ergebnisse innerhalb der vinylogenen Reihe der Diphenylpolyene ermöglichten jedoch eine hinreichend genaue Analyse der Reaktionsverhältnisse sowie die Berechnung der Komplexgleichgewichte.

Aus den Änderungen der Donatorkonzentrationen bestimmten wir zunächst die Werte für $\log K_B^C$ (gesamt), so als wäre in Summa nur 1 Komplex entstanden. Diese stellt auch einen Ausdruck für die Stärke der Gesamtbasizität der betreffenden Verbindungen dar und bietet bei Einordnung in eine relative Basizitätsskala eine gute Vergleichsmöglichkeit mit den Eigenschaften anderer Donatoren. Die Anwendung des Begriffes der "Gesamtbasizität" oder in Analogie hierzu der "Gesamtacidität" ist in all den Fällen zu empfehlen, in denen sich die basische bzw. acide Wirksamkeit einer Verbindung auf zwei und mehr funktionelle Gruppen oder hierfür prädestinierte Atome verteilt. Voraussetzung ist natürlich, daß die jeweiligen Bildungskonstanten sehr nahe zusammenliegen.

Die genaue Beschreibung der Methodik, die zur Bestimmung der Diphenylpolyenkomplexgleichgewichte führte, erfolgte bereits in einer früheren Arbeit (84). In diesem Kapitel sollen nur die endgültigen Ergebnisse diskutiert werden.

Die Gleichgewichtsspektren für die Reaktionen der vinylogenen Diphenylpolyene mit $SbCl_5$ werden in den Abb. 33, 35, 37 gezeigt. Der jeweilige isosbestische Punkt, der sich zwischen dem Grundpolyen und dem Komplex I befindet, ist besonders bei den höheren Diphenylpolyenen nicht sehr deutlich ausgeprägt. Als Ursache hierfür dürfen sowohl die relativ große Wellenlängendifferenz zwischen dem betreffenden Grundpolyen und den Komplexen als auch die sehr schmalen Komplexbanden mit den hohen Extinktionskoeffizienten angesehen werden. Für die Berechnung der Komplexe I und II fanden die Gleichungen 1-5 Anwendung. Der Richtungsfaktor der Funktion $\log \frac{(DA)}{(D)} = \log K_B^C + \log (A)$ besitzt bei den Diphenylpolyenen den Wert 1, entsprechend einem 1:1-Komplex. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit dem Wert $\log \frac{(AD)}{(D)} = 0$ ergibt den $\log K_B^C$ -Wert. Die

Tabelle 18.

Gleichgewichtsreaktion Diphenyldekapentaen + SbCl_5

$$(D)_0 = 3,54 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/lit}$$

$$\text{GSP: } \lambda_{\text{max}} = 397,5 \text{ m}\mu$$

$$\text{KSP: } \lambda_{\text{max}} = 610 \text{ m}\mu$$

$$\text{KSP: } \lambda_{\text{max}} = 715 \text{ m}\mu$$

$$\epsilon_{(D)} = 106000$$

$$\epsilon_{(DA)} = 274000 \quad (\text{Komplex I})$$

$$\epsilon_{(DA)} = 350000 \quad (\text{Komplex II})$$

$\epsilon_g \cdot 10^{-3}$ für 397,5 mμ	90,0	67,0	42,0	23,0	15,0
$\epsilon_g \cdot 10^{-3}$ für 610 mμ	22,0	48,0	72,0	105,0	80,0
$\epsilon_g \cdot 10^{-3}$ für 715 mμ	25,0	71,0	117,0	130,0	198,0
Gesamtkomplex $\log \frac{(AD)}{(D)}$	-0,74	-0,29	0,00	0,50	0,74
Komplex I $\log \frac{(AD)}{(D)}$	-1,20	-0,60	-0,34	0,25	0,45
Komplex II $\log \frac{(AD)}{(D)}$	-1,00	-0,40	-0,25	0,38	0,51
(A) in Mol/lit	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$
P_A	5,95	5,22	4,99	4,32	4,13
Gesamtkomplex $\log K_B^c$	5,21	4,93	4,99	4,82	4,87
Komplex I $\log K_B^c$	4,75	4,62	4,65	4,57	4,58
Komplex II $\log K_B^c$	4,95	4,82	4,74	4,70	4,64

Tabelle 19.

Gleichgewichtsreaktion Diphenyldodekahexaen + SbCl₅

$$(D)_0 = 4,05 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/lit}$$

$$\text{GSP: } \lambda_{\text{max}} = 417,5 \text{ m}\mu$$

$$\text{KSP: } \lambda_{\text{max}} = 700 \text{ m}\mu$$

$$\text{KSP: } \lambda_{\text{max}} = 760 \text{ m}\mu$$

$$\epsilon_{(D)} = 118000$$

$$\epsilon_{(DA)} = 342000 \quad (\text{Komplex I})$$

$$\epsilon_{(DA)} = 382000 \quad (\text{Komplex II})$$

$\epsilon_g \cdot 10^{-3}$ für 417,5 mμ	101,0	73,0	51,0	33,0	15,0
$\epsilon_g \cdot 10^{-3}$ für 700 mμ	24,0	59,0	92,0	116,0	140,0
$\epsilon_g \cdot 10^{-3}$ für 760 mμ	29,0	78,0	116,0	147,0	178,0
Gesamtkomplex $\log \frac{(AD)}{(D)}$	-0,77	-0,218	0,120	0,41	0,837
Komplex I $\log \frac{(AD)}{(D)}$	-1,10	-0,65	-0,30	0,00	0,30
Komplex II $\log \frac{(AD)}{(D)}$	-1,00	-0,55	-0,20	0,10	0,40
(A) in Mol/lit	$8,9 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$6,65 \cdot 10^{-6}$	$1,35 \cdot 10^{-6}$	$3,36 \cdot 10^{-6}$
P _A	6,05	5,52	5,18	4,87	4,47
Gesamtkomplex $\log K_B^c$	5,28	5,30	5,30	5,28	5,31
Komplex I $\log K_B^c$	4,95	4,87	4,88	4,87	4,77
Komplex II $\log K_B^c$	5,05	4,97	4,98	4,97	4,87

Tabelle 20.

Gleichgewichtsreaktion Diphenyltetradekaheptaen + SbCl_5

$$(D)_0 = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/lit}$$

$$\begin{array}{llll} \text{GSP: } \lambda_{\text{max}} = 434 \text{ m}\mu & \epsilon_{(D)} = 134000 & & \\ \text{KSP: } \lambda_{\text{max}} = 735 \text{ m}\mu & \epsilon_{(DA)} = 360000 & (\text{Komplex I}) & \\ \text{KSP: } \lambda_{\text{max}} = 820 \text{ m}\mu & \epsilon_{(DA)} = 420000 & (\text{Komplex II}) & \end{array}$$

$\epsilon_g \cdot 10^{-3}$ für 434 m μ	110,0	64,0	34,0
$\epsilon_g \cdot 10^{-3}$ für 735 m μ	32,0	76,0	118,0
$\epsilon_g \cdot 10^{-3}$ für 820 m μ	48,0	128,0	186,0
Gesamtkomplex $\log \frac{(AD)}{(D)}$	-0,75	-0,10	0,50
Komplex I $\log \frac{(AD)}{(D)}$	-1,17	-0,52	0,08
Komplex II $\log \frac{(AD)}{(D)}$	-1,00	-0,35	0,25
(A) in Mol/lit	$4,35 \cdot 10^{-7}$	$1,50 \cdot 10^{-6}$	$4,37 \cdot 10^{-6}$
P_A	6,36	5,83	5,36
Gesamtkomplex $\log K_B^c$	5,61	5,73	5,86
Komplex I $\log K_B^c$	5,19	5,31	5,44
Komplex II $\log K_B^c$	5,36	5,48	5,61

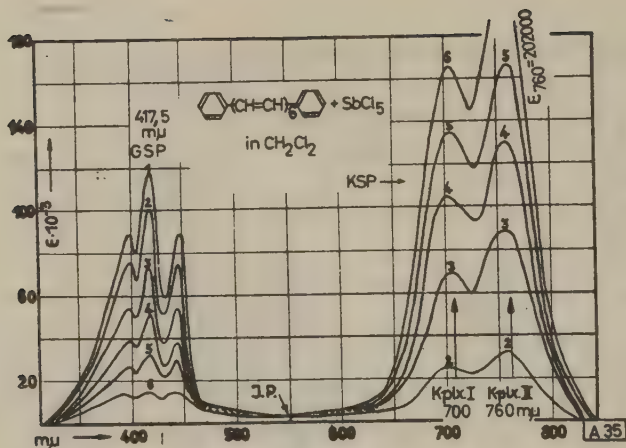


Abb. 35. Gleichgewichtsspektren mit isosbestischem Punkt für die Gleichgewichtsreaktion des Diphenyldodekahexaens mit SbCl_5

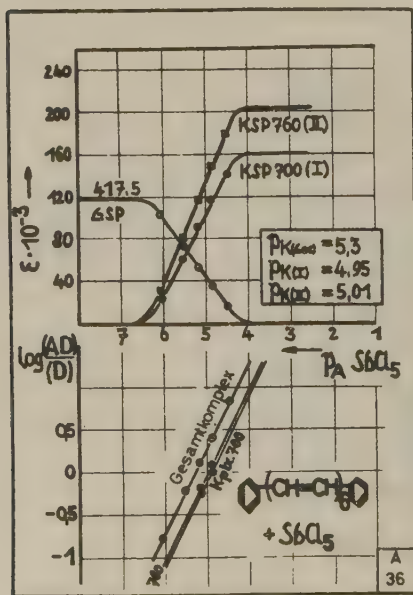


Abb. 36.

Gleichgewicht
Diphenyldodekahexaen
+ SbCl_5

graphische Darstellung dieser Funktion ist aus den Abb. 34,36,38 zu entnehmen. Jeweils im oberen Bild finden wir die Kurven der ϵ_g -Werte als Funktion von p_A aufgetragen.

In den vorstehenden Tabellen ist für jedes Diphenylpolyen eine Beispielsmessung angegeben. Die Konzentrationen für die beiden Komplexe I und II konnten bei Kenntnis der Extinktionskoeffizienten aus den Komplexbanden - gegebenenfalls unter graphischer Berücksichtigung der Superposition - ermittelt werden. Für die Gleichgewichtsreaktionen der einzelnen Diphenylpolyene mit $SbCl_5$ erhielten wir die Werte, wie sie aus den Tabellen 18,19,20,21 zu entnehmen sind (siehe auch Abb. 33-38). In der Tabelle 21 sind die $\log K_B^C$ -Werte zusammengestellt. Innerhalb jeder Meßreihe wurden etwa 4 Paralleluntersuchungen durchgeführt, es kam hierbei jedesmal frisch destilliertes Lösungsmittel bzw. neu zubereitete Reagens- und Polyenlösung zur Anwendung.

Tabelle 21. $\log K_B^C$ -Werte (Mittelwerte) für die Gleichgewichtsreaktionen der Diphenylpolyene mit $SbCl_5$.

$\log K_B^C$ - Werte	Diphenyldeka- pentaen	Diphenyldodeka- hexaen	Diphenyltetra- dekaheptaen
Gesamt- komplex	$4,97 \pm 0,07$	$5,30 \pm 0,01$	$5,73 \pm 0,07$
Komplex I	$4,63 \pm 0,03$	$4,86 \pm 0,03$	$5,31 \pm 0,07$
Komplex II	$4,77 \pm 0,05$	$4,98 \pm 0,02$	$5,48 \pm 0,07$

Aus der Tabelle ergibt sich folgendes:

- 1) Mit steigender Anzahl der Konjugenbindungen ist auch ein Anstieg der Werte für die Bildungskonstanten, d.h. ein Anstieg der Donatorenstärke festzustellen, da das Ionisierungspotential des Donators in der gleichen Reihenfolge abnimmt
- 2) Die Bildungskonstanten der jeweils zweiten Komplexe besitzen infolge der längeren Konjugenkette durchwegs höhere Werte als die der ersten Komplexe.

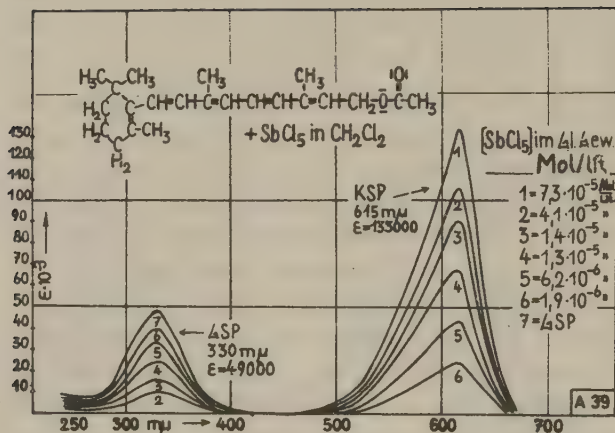


Abb. 39. Gleichgewichtsspektren für die Komplexbildungsreaktion des Vitamin A-Acetats mit SbCl_5

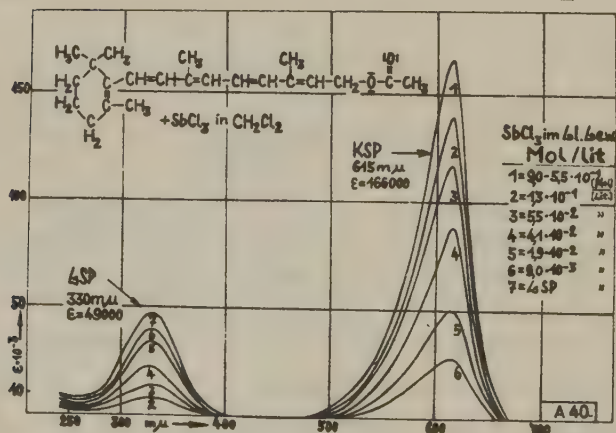


Abb. 40. Gleichgewichtsspektren für die Komplexbildungsreaktion des Vitamin A-Acetats mit SbCl_3

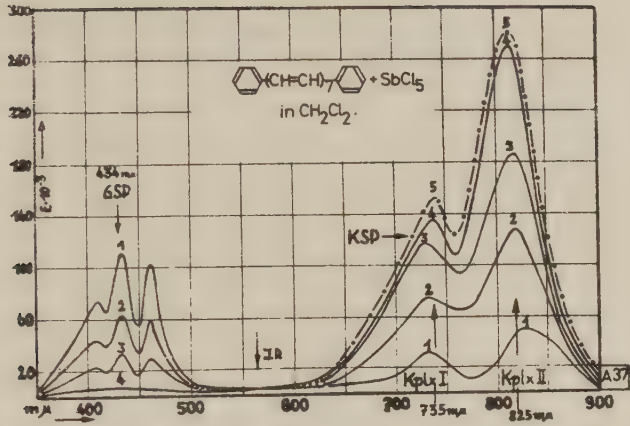


Abb. 37. Gleichgewichtsspektren mit isosbestischem Punkt für die Gleichgewichtsreaktion des Diphenyltetradekaheptaens mit SbCl_5

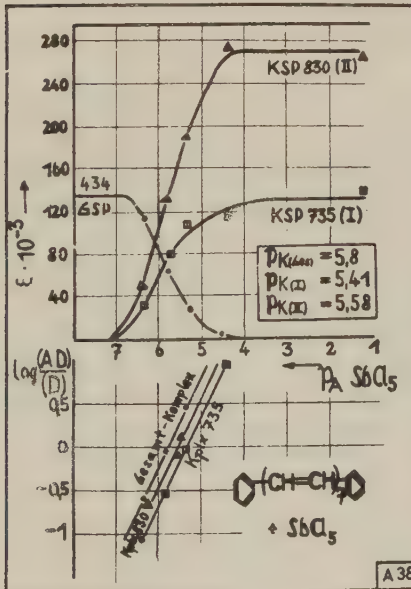


Abb. 38.

Gleichgewicht
Diphenyltetradekaheptaen + SbCl_5

Tabelle 22.

Komplexbildungsreaktion des Vitamin A-Acetats mit SbCl_5
(Konzentration in Mol/lit)

	2	3	4	5	6
$(D)_0 \cdot 10^6$	4,90	4,90	4,90	4,90	4,90
$(A)_0 \cdot 10^6$	45,00	17,30	15,80	7,80	2,80
$(D) \cdot 10^6$	0,96	1,56	2,40	3,32	4,00
$(A) \cdot 10^6$	41,1	14,0	13,3	6,22	1,91
$(DA) \cdot 10^6$	3,94	3,35	2,50	1,58	0,85
$\log K_B^C$	5,00	5,19	4,88	4,90	5,06

$\log K_B^C$ -Wert: (Mittelwert) $5,01 \pm 0,05$

Tabelle 23.

Komplexbildungsreaktion des Vitamin A-Acetats mit SbCl_3
(Konzentration in Mol/lit)

	2	3	4	5	6
$(D)_0 \cdot 10^6$	5,07	5,07	5,07	5,07	5,07
$(A)_0 \cdot 10^6$	130000	54700	41000	19000	9000
$(D) \cdot 10^6$	0,79	1,47	2,34	3,51	4,22
$(A) \cdot 10^6$	130000	54700	41000	19000	8990
$(DA) \cdot 10^6$	4,29	3,60	2,73	1,56	0,86
$\log K_B^C$	1,62	1,65	1,45	1,37	1,35

$\log K_B^C$ -Wert: (Mittelwert) $1,49 \pm 0,06$

2) Das Vitamin A-Acetat.

Für die Komplexbildungsreaktionen des Vitamin A-Acetats mit FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren gilt der im Kapitel "Komplexspektren" vorgeschlagene Reaktionsmechanismus. Unter Abspaltung der Acetoxygruppe bildet sich ein heteropolarer Ionenkomplex. Die Bildungsgeschwindigkeiten der beiden Reaktionsstufen ist groß gegenüber der Zerfallsgeschwindigkeit des Komplexes, daher ist es ohne weiteres möglich, durch Extrapolation der in Abhängigkeit von der Zeit gemessenen Extinktionswerte auf die Zeit "Null" die der Gleichgewichtsbedingung entsprechende Extinktionshöhe für Donator und Komplex zu erfassen.

Wir haben die Gleichgewichtsmessungen sowohl für die Reaktion mit SbCl_5 als auch mit SbCl_3 durchgeführt. Die einzelnen Spektren der isosbestischen Kurvenschar in den Abb. 39 und 40 ergeben sich durch entsprechende Variation der Acceptorkonzentrationen.

Die aus den Gleichgewichtsspektren errechneten $\log K_B^C$ -Werte genügen der Gleichung 5 in befriedigender Weise, so daß wir auch im Falle der Vitamin A-Komplexe einen 1:1-Komplex annehmen dürfen.

Der $\log K_B^C$ -Wert für die Gleichgewichtsreaktion der Einwirkung von SbCl_5 auf das Vitamin A-Acetat liegt mit 5,01 um rund 3,50 $\log K_B^C$ -Einheiten höher als der $\log K_B^C$ -Wert für die Komplexbildungsreaktion des Vitamin A-Acetats mit SbCl_3 . Der Unterschied der experimentell gefundenen Acceptorstärken der beiden Metallhalogenide ist also beträchtlich. Dieser Befund stimmt auch mit den Ergebnissen anderer Autoren hinsichtlich der relativen Acceptorstärke des SbCl_3 überein.

Aus den Tabellen 22 und 23 können die Daten für die Gleichgewichtsreaktionen mit SbCl_5 und SbCl_3 entnommen werden.

3) Die Phenylpolyenalazine.

Als Acceptoren für die Komplexbildungsreaktionen der Phenylpolyenalazine verwendeten wir das SbCl_5 , das $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$ und das SbCl_3 .

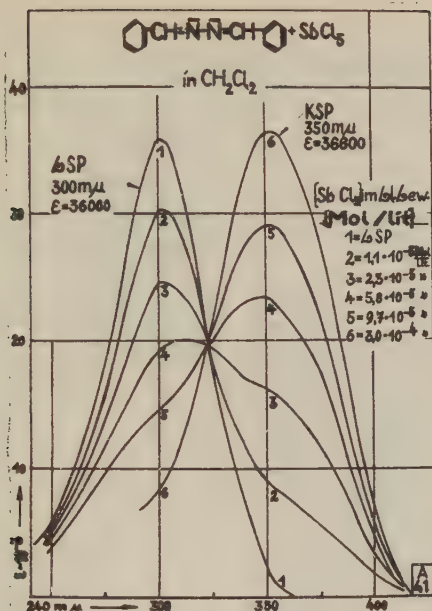


Abb. 41

Gleichgewichtsspektren für die Komplexbildungsreaktion des Benzalazins mit SbCl_5

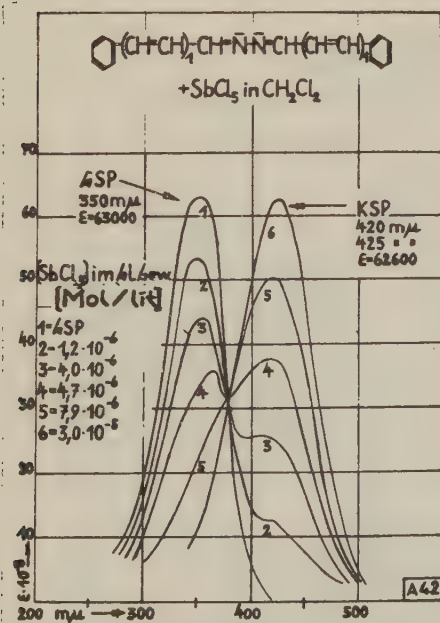


Abb. 42

Gleichgewichtsspektren für die Komplexbildungsreaktion des Zimtaldehydazins mit SbCl_5

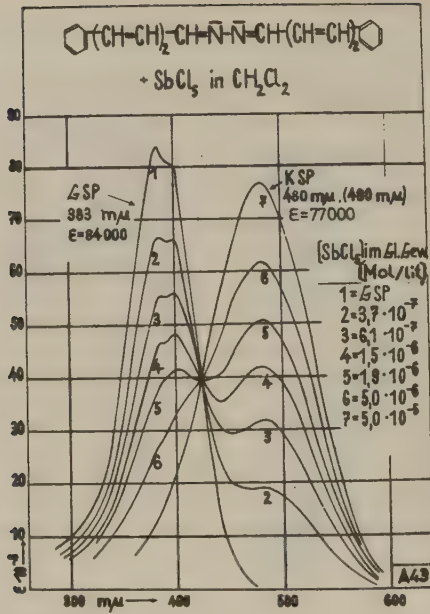


Abb. 43

Gleichgewichtsspektren für die Komplexbildungsreaktion des Phenylpentadienalazins mit SbCl_5

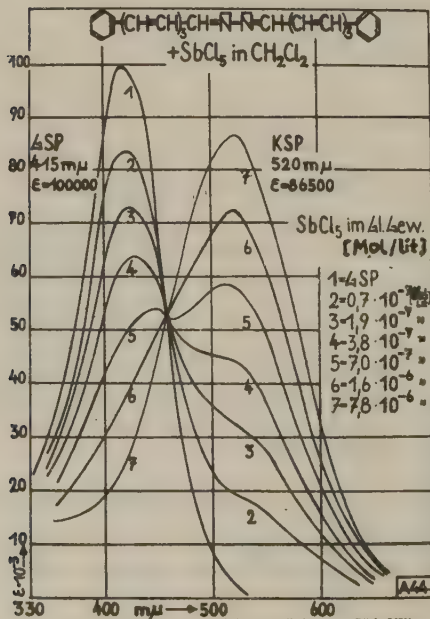


Abb. 44

Gleichgewichtsspektren für die Komplexbildungsreaktion des Phenylheptatrienalazins mit SbCl_5

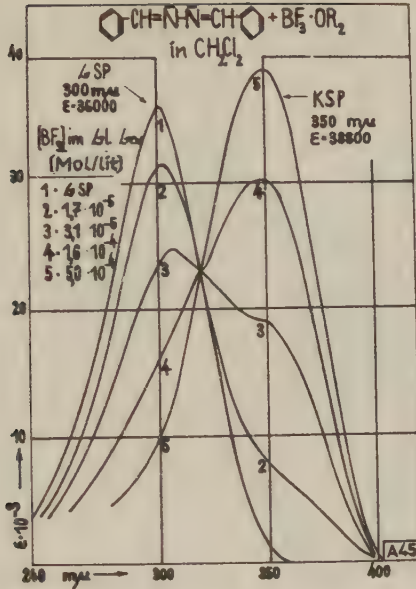


Abb. 45

Gleichgewichtsspektren für die Komplexbildungsreaktion des Benzalazins mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$

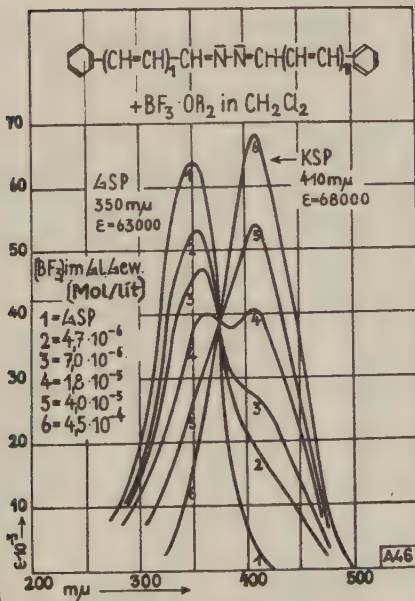


Abb. 46

Gleichgewichtsspektren für die Komplexbildungsreaktion des Zimtaldehydazins mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$

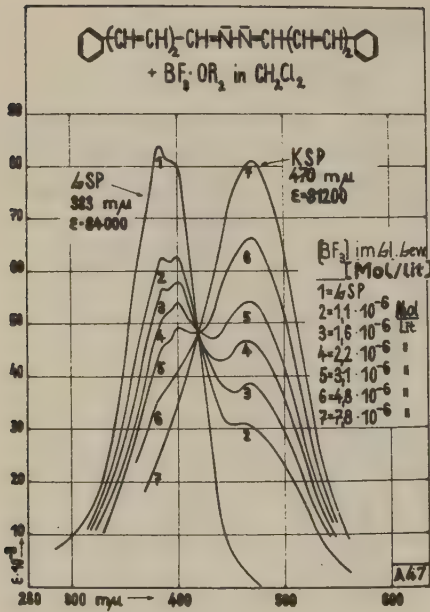


Abb. 47

Gleichgewichtsspektren für die Komplexbildungsreaktion des Phenylpentadienalazins mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$

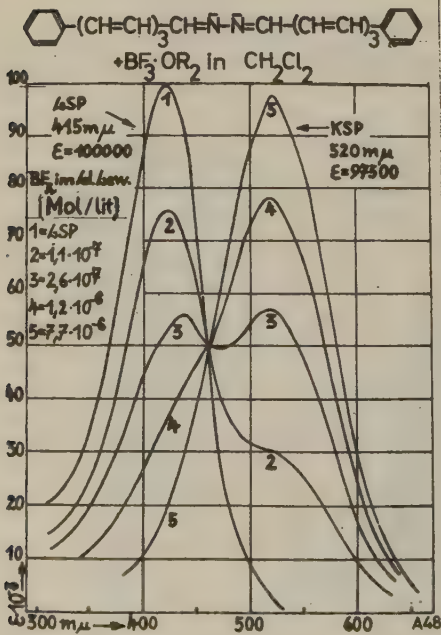


Abb. 48

Gleichgewichtsspektren für die Komplexbildungsreaktion des Phenylheptatrienalazins mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$

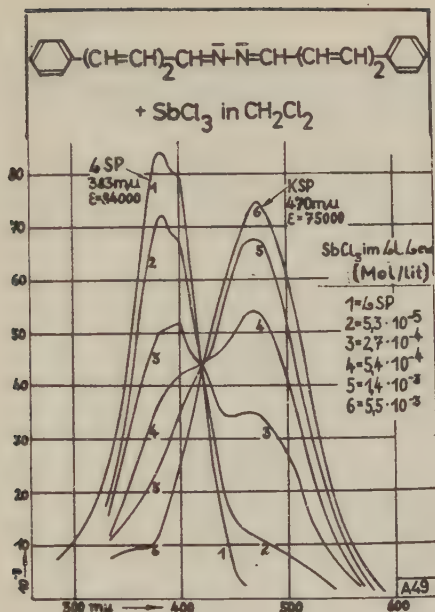


Abb. 49

Gleichgewichts-
spektren für die
Komplexbildungs-
reaktion des
Phenylpentadienal-
azins mit SbCl_3

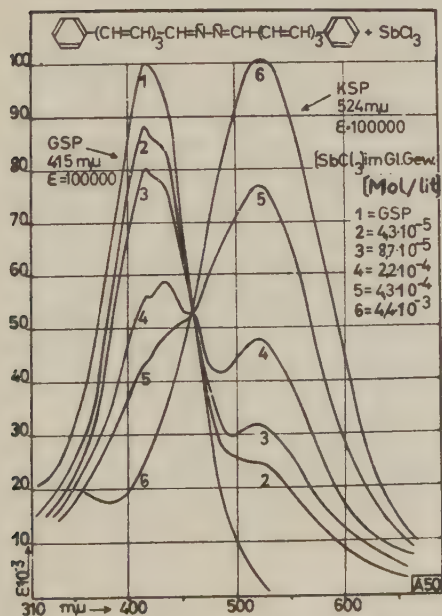


Abb. 50

Gleichgewichts-
spektren für die
Komplexbildungs-
reaktion des
Phenylheptatrienal-
azins mit SbCl_3

Tabelle 24.

Bildungsgleichgewichte für die Komplexbildungsreaktion der
Phenylpolyenalazine mit SbCl_5 . (Konz. in Mol/lit)

	$(D)_o \cdot 10^6$	$(A)_o \cdot 10^6$	$(D) \cdot 10^6$	$(A) \cdot 10^6$	$(DA) \cdot 10^6$	$\log K_D^c$
Benzalazin						
2	16,4	14,6	13,0	11,2	3,42	4,37
3	16,4	30,0	9,55	23,2	6,85	4,49
4	16,4	68,0	6,30	58,0	10,1	4,44
5	16,4	110,0	3,60	97,2	12,8	4,56
Zimtaldehydazin						
2	8,80	3,00	7,12	1,24	1,76	5,30
3	8,80	7,50	5,25	3,98	3,52	5,23
4	8,80	10,0	3,45	4,70	5,30	5,51
5	8,80	15,0	1,66	7,93	7,07	5,73
Phenylpentadienalazin						
2	0,93	0,60	0,71	0,37	0,23	5,94
3	3,83	2,20	2,24	0,61	1,59	6,07
4	0,93	1,95	0,43	1,50	0,51	5,91
5	0,93	2,50	0,32	1,90	0,62	6,02
6	9,32	12,5	1,83	5,03	7,47	5,91
Phenylheptatrienalazin						
2	0,85	0,25	0,67	0,07	0,18	6,59
3	0,85	0,50	0,54	0,19	0,31	6,48
4	0,85	0,80	0,43	0,38	0,42	6,41
5	1,50	1,70	0,50	0,70	1,00	6,46
6	1,50	2,80	0,25	1,55	1,26	6,52

Tabelle 25.

Bildungsgleichgewichte für die Komplexbildungsreaktion der
Phenylpolyenalazine mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$ (Konz. in Mol/lit)

	$(D)_0 \cdot 10^6$	$(A)_0 \cdot 10^6$	$(D) \cdot 10^6$	$(A) \cdot 10^6$	$(DA) \cdot 10^6$	$\log K_B^c$
Benzalazin						
2	18,1	20,0	14,9	16,7	3,30	4,12
3	18,1	40,0	9,50	31,5	8,50	4,45
4	18,1	171	4,24	156	13,8	4,32
Zimtaldehydazin						
2	41,3	14,3	31,7	4,70	9,60	4,81
3	41,3	22,4	25,9	6,99	15,4	4,93
4	41,3	42,5	17,3	18,5	24,0	4,88
5	41,3	71,8	9,10	39,6	32,2	4,95
Phenylpentadienalazin						
2	1,33	1,55	0,85	1,06	0,48	5,73
3	1,33	2,33	0,71	1,62	0,62	5,73
4	1,33	2,90	5,76	2,20	0,75	5,78
5	1,33	3,98	0,45	3,10	0,88	5,80
6	1,33	5,88	0,25	4,80	1,08	5,96
Phenylheptatrienalazin						
2	1,20	0,47	0,84	0,11	0,36	6,62
3	1,20	0,95	0,51	0,26	0,69	6,71
4	1,20	2,11	0,24	1,15	0,96	6,54

Tabelle 26.

Bildungsgleichgewichte für die Komplexbildungsreaktion der Phenylpolyenalazine mit SbCl_3 . (Konz. in Mol./lit.)

	$(D)_0 \cdot 10^6$	$(A)_0 \cdot 10^6$	$(D) \cdot 10^6$	$(A) \cdot 10^6$	$(DA) \cdot 10^6$	$\log K_B^c$
Phenylpentadienalazin						
2	7,80	54,7	6,52	53,5	1,22	3,54
3	7,80	274	4,07	270	3,68	3,52
4	7,80	547	2,52	541	5,28	3,59
5	7,80	1370	1,18	1360	6,62	3,62
Phenylheptatrienalazin						
2	4,50	43,8	3,73	43,0	0,77	3,68
3	4,50	88,0	3,24	86,7	1,35	3,68
4	4,50	219,0	2,05	216	2,45	3,74
5	4,50	438,0	1,26	434	3,24	3,77

Tabelle 27.

$\log K_B^c$ -Werte (Mittelwerte) für die Komplexbildungsreaktionen der Phenylpolyenalazine mit SbCl_5 , $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$ und SbCl_3 .

	Benzalazin	Zimtaldehydazin	Phenylpentadienalazin	Phenylheptatrienalazin
$\log K_B^c$ (SbCl_5)	$4,46 \pm 0,04$	$5,44 \pm 0,1$	$5,96 \pm 0,03$	$6,50 \pm 0,03$
$\log K_B^c$ ($\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$)	$4,30 \pm 0,09$	$4,89 \pm 0,03$	$5,80 \pm 0,04$	$6,62 \pm 0,05$
$\log K_B^c$ (SbCl_3)			$3,56 \pm 0,02$	$3,72 \pm 0,02$

Innerhalb desjenigen Aczeptorkonzentrationsbereiches, in welchem wir gemessen haben, nehmen wir aufgrund der Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen einen 1:1-Komplex an. Oberhalb der Aczeptorkonzentrationen, die eine vollständige Überführung des Donators in den Komplex bewirken, halten wir die Bildung eines 2A:1D-Komplexes als durchaus im Bereiche der Möglichkeit liegend. In den Abbildungen 41-50 sind die den einzelnen Aczeptorkonzentrationen entsprechenden Gleichgewichtsspektren für die jeweilige Reaktion aufgezeichnet. Die isosbestischen Punkte sind sehr deutlich ausgeprägt. Deren Auftreten beweist stets das Vorhandensein von echten Gleichgewichten. Die Methodik und die Problematik der Durchführung von Gleichgewichtsmessungen auf spektroskopischem Wege werden eingehend in den Arbeiten von SCHLÄFER und KLING (185) sowie von PESTEMER und BRÜCK (188) behandelt.

Die Komplexe der Phenylpolyenalazine, der Furylpolyenalazine und der Phenylpolyenaldehyde sind nicht nur thermodynamisch, sondern auch kinetisch sehr stabil, so daß sich die Vermessung der Gleichgewichtsspektren wesentlich einfacher und exakter gestaltet als die Vermessung der Diphenylpolyenkomplexgleichgewichte.

Wie aus den Tabellen 24-27 hervorgeht, steigen die $\log K_B^C$ -Werte mit zunehmender Kettenlänge. Die $\log K_B^C$ -Werte der $SbCl_3$ -Komplexe liegen erwartungsgemäß um ca. 2,50 - 3,00 Einheiten tiefer als diejenigen der $SbCl_5$ -Komplexe.

Die Basizität der Phenylpolyenalazine ist sogar genügend stark, um eine Komplexbildung mit dem CH_3COCl alleine herbeizuführen. Es darf angenommen werden, daß das positivierete C-Atom der Carbonylgruppe der Träger dieser Aczeptoreigenschaft ist. Auch verschiedene andere Säurechloride, z.B. das Benzoylchlorid und das Propionylchlorid sind der Komplexbildung mit den Phenylpolyenalazinen fähig. In der Abb. 51 und der Tabelle 28 sind die Gleichgewichtsspektren sowie die dazugehörigen Daten für diese Adduktbildungsreaktion dargestellt.

Es wurden auch einige SbCl_5 -Komplexe synthetisiert. Dies geschah ganz einfach durch Zusammengeben der Phenylpolyenalazin- und der SbCl_5 -Lösung. Als Lösungsmittel wurde Chloroform verwendet. Man ließ eine Menge von jeweils 10^{-2} Mol in 40 ml aufeinander einwirken. Der Komplex fiel sofort praktisch rein aus. Die Ausgangskonzentration darf nicht zu hoch gewählt werden, da die Bildungsenthalpie beispielsweise für den Zimtaldehydazin- SbCl_5 -Komplex ungefähr 45 Kal/Mol ist und sofort frei wird. Der entstandene Kristallbrei wurde mit Lösungsmittel nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Eine getrennte Beschreibung für die Synthese dieser Komplexe erfolgt nicht, da die Darstellungsmethode sehr einfach ist.

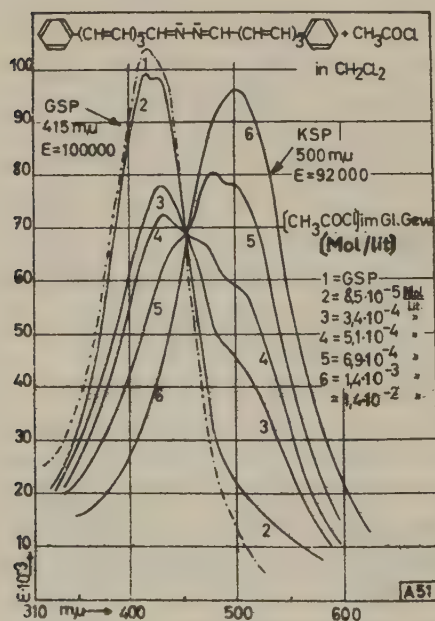


Abb. 51.

Gleichgewichtsspektren für die Komplexbildungsreaktion des Phenylheptatrienalazins mit CH_3COCl

Tabelle 28.

Bildungsgleichgewicht für die Komplexbildungsreaktion des Phenylheptatrienalazins mit CH_2COCl .

	$(D)_0 \cdot 10^6$	$(A)_0 \cdot 10^6$	$(D) \cdot 10^6$	$(A) \cdot 10^6$	$(DA) \cdot 10^6$	$\log K_B^c$
2	7,00	8,60	6,40	8,50	0,87	3,21
3	7,00	345,0	4,43	342,0	2,52	3,22
4	7,00	518,0	3,16	513,0	3,87	3,38
5	7,00	690	1,68	685,0	5,25	3,66

mittlerer $\log K_B^c$ -Wert: $3,37 \pm 0,1$

Man löste eine mit der Mikrowaage eingewogene Menge des synthetischen Zimtaldehyd-SbCl₅-Komplexes in CH₂Cl₂ auf und stellte von dieser Lösung ausgehend weitere verschiedenen stark verdünnte Lösungen her. Diese wurden spektrographisch vermessen (Abb. 53). Auf diese Weise konnte das Dissoziationsgleichgewicht des synthetisierten Komplexes bestimmt werden. Der Berechnung legten wir die ϵ_g -Werte für das Maximum der Komplexbande bei 420 m μ zugrunde. Die Bande des reinen Zimtaldehydazins bei 350 m μ stört hierbei nicht.

Der Dissoziationsgrad α ist gegeben durch:

$$\alpha = \frac{\epsilon_{DA} - \epsilon_g}{\epsilon_{DA}} = 1 - \frac{\epsilon_g}{\epsilon_{DA}}; \quad (6)$$

Zwischen α und der Dissoziationskonstanten K_D^c existiert die Beziehung:

$$\alpha^2 = \frac{K_D^c (1 - \alpha)}{c_0}; \quad \alpha^2 \cdot c_0 = K_D^c (1 - \alpha); \quad (7)$$

Dazu ergibt sich die Dissoziationskonstante K_D^c :

$$K_D^c = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1 - \alpha}; \quad (8)$$

Die Bildungskonstante ist dann:

$$K_B^c = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 \cdot c_0} \quad (9)$$

In der Tabelle 29 sind die Meßdaten für dieses Dissoziationsgleichgewicht angegeben. Für $\log K_B^c$ erhält man einen Mittelwert von $5,62 \pm 0,13$.

Durch Logarithmieren der Gleichung 9 erhält man:

$$-\log c_0 = \log K_B^c - \log \frac{1 - \alpha}{\alpha^2} \quad (10)$$

Für $\log \frac{1 - \alpha}{\alpha^2} = 0$, ergibt sich $\log K_B^c = -\log c_0$.

Die Abb. 52 enthält eine Darstellung von $\log \frac{1 - \alpha}{\alpha^2} = f(\log c_0)$. Diese Funktion muß eine gerade Linie sein.

Der $\log K_B^c$ -Wert, den man bei Anwendung einer konstanten $(D)_0$ -Konzentration und einer variablen $(A)_0$ -Konzentration ermittelt, beträgt $5,44 \pm 0,1$. In Anbetracht der Tatsache,

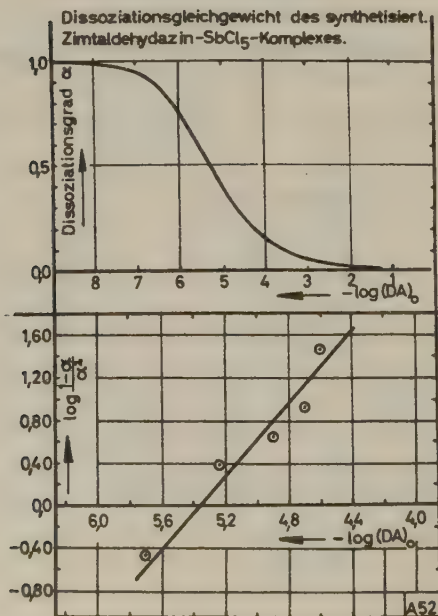


Abb. 52:

Dissoziations-
gleichgewicht des
synthetisierten
Zimtaldehydazin-
SbCl₅-Komplexes.

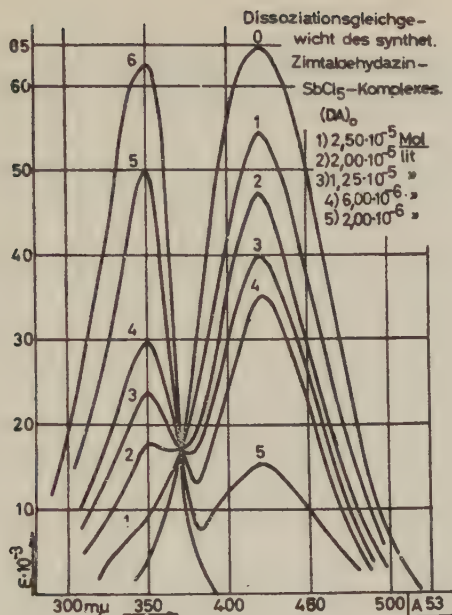


Abb. 53:

Dissoziationsgleichgewicht des synthetisierten Zimtaldehydazins-SbCl₅-Komplexes: Gleichgewichtsspektren.

daß praktisch 2 verschiedene Ausgangssysteme verwendet wurden, ist der Unterschied zwischen den beiden $\log K_B^C$ -Werten nicht beträchtlich. KONSTANTOUROS (51) konnte am Beispiel des Zimtaldehyd-SbCl₅-Komplexes zeigen, daß die nach beiden Methoden ermittelten $\log K_B^C$ -Werte ebenfalls gut übereinstimmen (Komplexbildungsreaktion in der Lösung: $\log K_B^C = 3,51 \pm 0,04$, Dissoziation des synthetisierten Komplexes: $\log K_B^C = 3,39 \pm 0,04$).

Es ist beabsichtigt, noch weitere Dissoziationsgleichgewichte von synthetisierten Donator-Acceptor-Komplexen zu vermessen.

Tabelle 29.

Dissoziationsgleichgewicht des synthetisierten
Zimtaldehydazin-SbCl₅-Komplexes in CH₂Cl₂-Lösung.

	1	2	3	4	5
$(DA)_o \cdot 10^6$ bzw. $(c)_o \cdot 10^6$	25,0	20,0	12,5	6,00	2,00
$\epsilon_g \cdot 10^{-3}$ für 420 mμ	54,0	46,0	40,5	34,5	14,0
α	0,170	0,292	0,377	0,470	0,785
α^2	0,029	0,085	0,142	0,221	0,620
$1 - \alpha$	0,830	0,708	0,623	0,530	0,215
$c_o \cdot \alpha^2 \cdot 10^6$	0,725	1,70	1,78	1,32	1,24
$(1 - \alpha)/\alpha^2$	28,61	8,33	4,39	2,40	-0,35
$\log (1 - \alpha)/\alpha^2$	1,458	0,922	0,642	0,382	-0,456
$K_B^c \cdot 10^{-6}$	1,145	0,416	0,352	0,400	0,175
$\log K_B^c$	6,06	5,62	5,55	5,60	5,24

Mittlerer $\log K_B^c$ -Wert: $5,62 \pm 0,13$

4) Die Furylpolyenalazine.

Die Vermessung der Gleichgewichtsspektren für die Komplexbildungsreaktionen der Furylpolyenalazine mit SbCl_5 , $\text{BF}_3 \cdot \text{CR}_2$ und SbCl_3 gestaltete sich genauso wie die Vermessung der entsprechenden Komplexgleichgewichte der Phenylpolyenalazine. Es bilden sich ebenfalls 1:1-Komplexe.

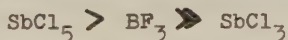
Die Abb. 54-62 und die Tabellen 30,31,32 enthalten die Gleichgewichtsspektren, die Werte für die Acceptor-, die Donator- und die Komplexkonzentrationen sowie die $\log K_B^C$ -Werte. Wie aus den Abb. 54-61 entnommen werden kann, überlappen sich in den Gleichgewichtsspektren die Rein- und die Komplexbanden teilweise. Diese Superposition ist für die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen selbstverständlich stets berücksichtigt worden.

Die $\log K_B^C$ -Werte der Furylpolyenalazinkomplexe sind, wie aus einem Vergleich hervorgeht, ungefähr so groß wie diejenigen der jeweiligen nächsthöheren Vinylologen der Phenylpolyenalazine. So entsprechen sich

- 1) das Furfurolazin und das Zimtaldehydazin
- 2) das Furylacroleinazin und das Phenylpentadienalazin
- 3) das Furylpentadienalazin und das Phenylheptatrienalazin

in der thermodynamischen Stabilität und auch in der Bandenlage ihrer Komplexe. Die Ursache hierfür ist - wie schon in einem anderen Zusammenhang behandelt wurde - der sehr ausgeprägte Diencharakter des Furanringes. Im Vergleich zu den Phenylpolyenalazinen bewirkt er eine wesentlich stärkere Beteiligung der Ringdoppelbindungen an der Resonanzkette des Azins. Dies hat wiederum eine geringere Ionisationsenergie des Donators und eine größere thermodynamische Komplexstabilität zur Folge.

Aufgrund der Meßergebnisse der hier durchgeführten Untersuchungen können wir für die Acceptorstärken die Reihenfolge



angeben. Es existiert somit völlige Übereinstimmung mit den im vorhergehenden Abschnitt dargelegten Untersuchungsergebnissen.

Tabelle 30.

Bildungsgleichgewichte für die Komplexbildungsreaktion der
Furypolyenalazine mit SbCl_5 (Konz. in Mol/lit)

	$(D)_0 \cdot 10^6$	$(A)_0 \cdot 10^6$	$(D) \cdot 10^6$	$(A) \cdot 10^6$	$(DA) \cdot 10^6$	$\log K_B^C$
F u r f u r o l a z i n						
2	1,85	1,10	1,58	0,82	0,27	5,32
3	1,88	2,20	1,30	1,63	0,58	5,43
4	1,85	4,50	0,83	3,48	1,02	5,55
5	1,88	8,50	0,50	7,10	1,39	5,59
F u r y l a c r o l e i n a z i n						
2	0,85	0,31	0,74	0,19	0,12	5,92
3	0,85	0,78	0,54	0,47	0,31	6,09
4	0,85	1,46	0,33	0,94	0,52	6,22
5	0,85	2,90	0,17	2,20	0,68	6,25
F u r y l p e n t a d i e n a l a z i n						
2	0,92	0,23	0,76	0,07	0,16	6,47
3	0,92	0,40	0,66	0,13	0,27	6,51
4	0,92	0,66	0,52	0,26	0,41	6,49
5	0,92	0,93	0,37	0,38	0,55	6,60
6	0,92	1,80	0,24	1,10	0,69	6,42

Tabelle 30a. Mittlere $\log K_B^C$ -Werte für die Komplexbildungs-
reaktionen der Furypolyenalazine mit SbCl_5 .

	Furfurolazin	Furylacrolein- azin	Furypenta- dienalazin
$\log K_B^C$	$5,47 \pm 0,06$	$6,12 \pm 0,07$	$6,50 \pm 0,03$

Tabelle 31.

Bildungsgleichgewichte für die Komplexbildungsreaktion der
Furylpolyenalazine mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$. (Konz. in Mol/lit)

	$(D)_0 \cdot 10^6$	$(A)_0 \cdot 10^6$	$(D) \cdot 10^6$	$(A) \cdot 10^6$	$(DA) \cdot 10^6$	$\log K_B^c$
Furfurolazin						
2	17,8	12,5	13,3	7,60	4,94	4,69
3	17,8	37,6	10,5	30,0	7,60	4,38
4	17,8	45,7	5,95	33,4	12,3	4,79
5	17,8	94,7	1,54	79,0	16,0	5,12
Furylacroleinazin						
2	5,60	5,16	3,88	3,30	1,88	5,17
3	5,60	7,20	2,89	4,20	3,02	5,40
4	11,2	27,2	1,99	18,2	8,94	5,39
Furylpentadienalazin						
2	9,45	3,82	6,14	0,51	3,32	6,03
3	9,45	6,29	3,92	0,76	5,53	6,27
4	9,45	9,63	2,10	2,27	7,36	6,19

Tabelle 31a.

Mittlere $\log K_B^c$ -Werte für die Komplexbildungsreaktionen
der Furylpolyenalazine mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$.

	Furfurolazin	Furylacrolein- azin	Furylpenta- dienalazin
$\log K_E^c$	$4,74 \pm 0,15$	$5,32 \pm 0,08$	$6,16 \pm 0,07$

Tabelle 32.

Bildungsgleichgewichte für die Komplexbildungsreaktion der
Furylpolyenalazine mit SbCl_3 (Konz. in Mol/lit)

	$(D)_0 \cdot 10^6$	$(A)_0 \cdot 10^6$	$(D) \cdot 10^6$	$(A) \cdot 10^6$	$(DA) \cdot 10^6$	$\log K_B^c$
Furfurolazin						
2	18,40	2740,0	13,7	2736,3	3,68	1,99
3	18,40	5740,0	11,0	5732,9	7,04	2,07
4	18,40	13700,0	5,57	13686,6	13,4	2,25
Furylacroleinazin						
2	9,50	54,8	7,07	52,5	2,43	3,82
3	9,50	274,0	5,28	270,0	4,22	3,47
4	9,50	343,0	4,18	338,0	5,32	3,58
5	9,50	514,0	3,15	508,0	6,35	3,60
6	9,50	685,0	2,04	6,8	7,46	3,73
7	9,50	1370,0	1,06	1361,6	8,35	3,76
Furylpentadienalazin						
2	6,00	54,7	4,50	53,2	1,52	3,80
3	6,00	137,0	3,63	134,0	2,58	3,73
4	6,00	274,0	2,10	270,0	3,90	3,84
5	6,00	544,0	1,33	542,0	4,55	3,80

Tabelle 32a.

Mittlere $\log K_B^c$ -Werte für die Komplexbildungsreaktionen der
Furylpolyenalazine mit SbCl_3 .

Furfurolazin	Furylacroleinazin	Furylpentadienalazin
$\log K_B^c \quad 2,10 \pm 0,08$	$3,66 \pm 0,05$	$3,79 \pm 0,03$

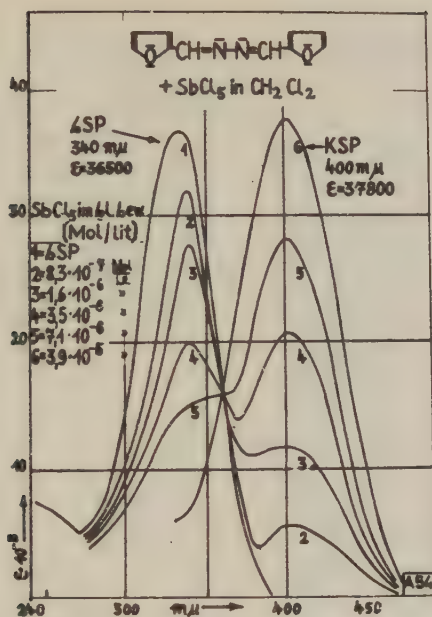


Abb. 54:

Gleichgewichtsspektren für die Komplexbildungsreaktion des Furfuralazins mit SbCl_5 .

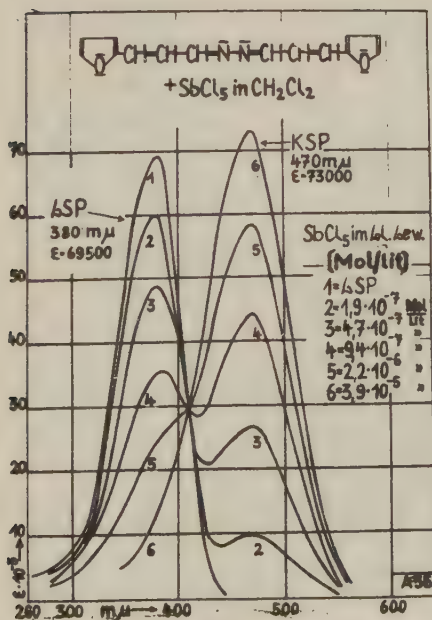


Abb. 55:

Gleichgewichtsspektren für die Komplexbildungsreaktion des Furfylacroleinazins mit SbCl_5 .

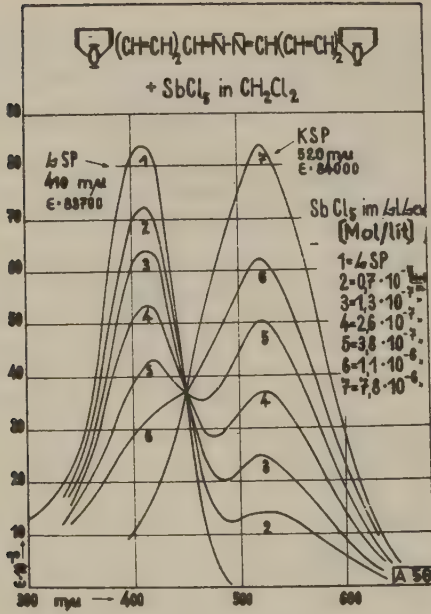


Abb. 56:

Gleichgewichtsspektren für die Komplexbildungsreaktion des Furfylpentadienalazins mit SbCl_5 .

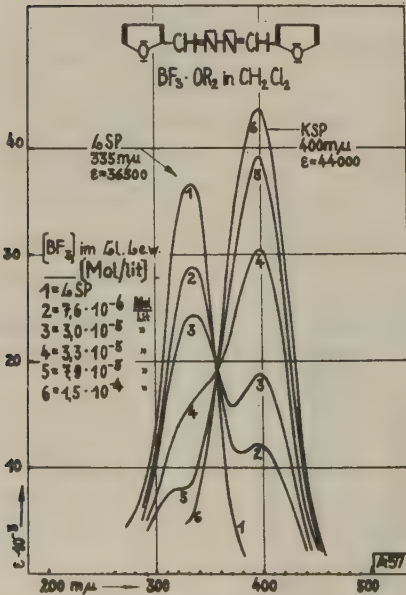


Abb. 57:

Gleichgewichtsspektren für die Komplexbildungsreaktion des Furfurolazins mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$.

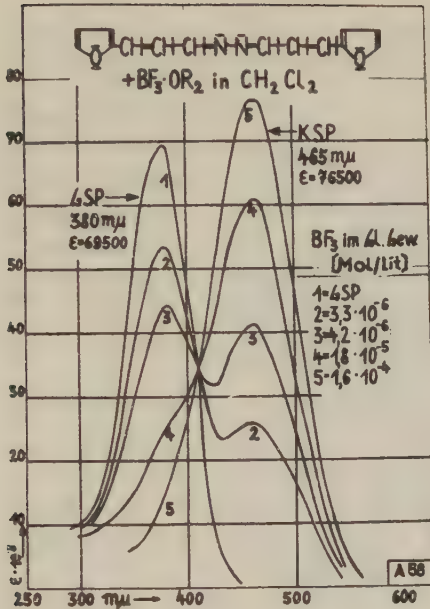


Abb. 58:

Gleichgewichts-
spektren für die
Komplexbildungs-
reaktion des
Furylacrolein-
azins mit $BF_3 \cdot OR_2$.

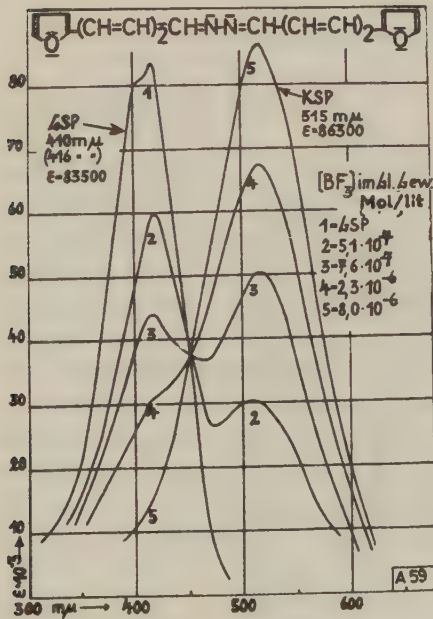


Abb. 59:

Gleichgewichts-
spektren für die
Komplexbildungs-
reaktion des
Furypentadienal-
azins mit $BF_3 \cdot OR_2$.

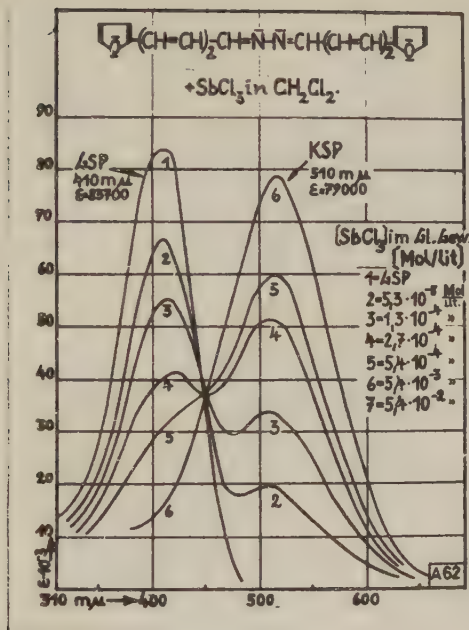


Abb. 62:

Gleichgewichtsspektren für die Komplexbildungsreaktion des Furfuryl-pentadienalazins mit SbCl_5 .

5) Die Phenylpolyenaldehyde.

Die Bildungskonstanten für die Reaktionen der Phenylpolyenaldehyde mit SbCl_5 sind von CASPERS (49) und KONSTANTOUROS (51) ermittelt worden. Im Rahmen dieser Arbeit sollten auch die Bildungsgleichgewichte des Phenylheptatrienals und des Phenylundekapentaenals mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$ vermessen werden, um am Beispiel dieser Verbindungsklasse ebenfalls die Größe des Unterschiedes zwischen den Acceptorstärken von SbCl_5 und BF_3 zu bestimmen. Es zeigte sich, daß die $\log K_B^C$ -Werte der BF_3 -Komplexe um rund eine Einheit niedriger liegen als die $\log K_B^C$ -Werte der SbCl_5 -Komplexe. Die Absorptionsmaxima der BF_3 -Komplexe sind - verglichen mit den SbCl_5 -Komplexen - um $\sim 2400 \text{ cm}^{-1}$ hypsochrom verschoben. Infolge der kleineren

Acceptorstärke des BF_3 ist der Grad der Polarisierung der Phenylpolyenaldehyde geringer. Die je nach Acceptorstärke allmählich erfolgende Polarisierung des Phenylpolyenaldehydmoleküls drückt sich - im Gegensatz zu den Diphenylpolyenen und den Phenylpolyenalazinen - in einer beträchtlichen Verschiebung der betreffenden Komplexabsorptionsmaxima aus.

Der Verlauf der Gleichgewichtsspektren sowie die Meßdaten und die aus ihnen errechneten $\log K_B^c$ -Werte sind aus den Abb. 63 und 64 und der Tabelle 32 ersichtlich.

Tabelle 33.

Bildungsgleichgewichte für die Komplexbildungsreaktion der Phenylpolyenaldehyde mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$. (Konz. in Mol/lit)

	$(D)_o \cdot 10^6$	$(A)_o \cdot 10^6$	$(D) \cdot 10^6$	$(A) \cdot 10^6$	$(DA) \cdot 10^6$	$\log K_B^c$
Phenylheptatrienal						
2	6,20	125,0	4,72	124,0	1,48	3,40
3	6,20	250,0	3,65	247,0	2,57	3,45
4	6,20	500,0	2,07	496,0	4,09	3,60
5	4,82	2500,0	0,60	2480,0	4,23	3,45
6	6,20	5000,0	0,37	4990,0	5,83	3,49
Phenylundekapentaenal						
2	8,37	15,5	7,25	14,3	1,19	4,06
3	8,37	77,0	5,29	7,36	3,39	3,94
4	8,37	155,0	2,26	149,0	6,11	4,26
	8,37	77,5	3,86	74,1	3,39	4,10

Tabelle 33a.

Mittlere $\log K_B^c$ -Werte für die Komplexbildungsreaktionen der Phenylpolyenaldehyde mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$.

	Phenylheptatrienal	Phenylundekapentaenal
$\log K_B^c$	$3,48 \pm 0,03$	$4,09 \pm 0,07$

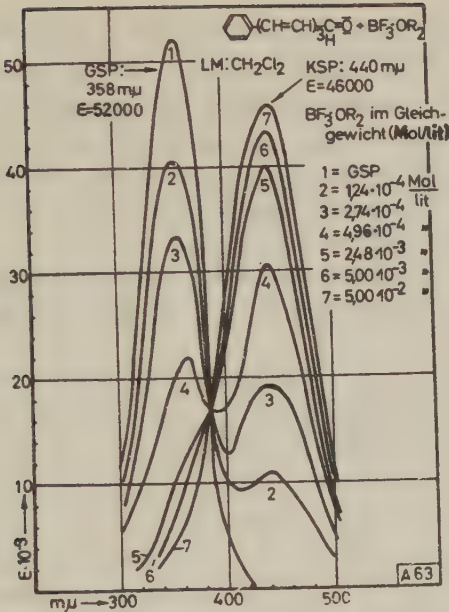


Abb. 63:

Gleichgewichtsspektren für die Komplexbildungsreaktion des Phenylheptatrienals mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$.

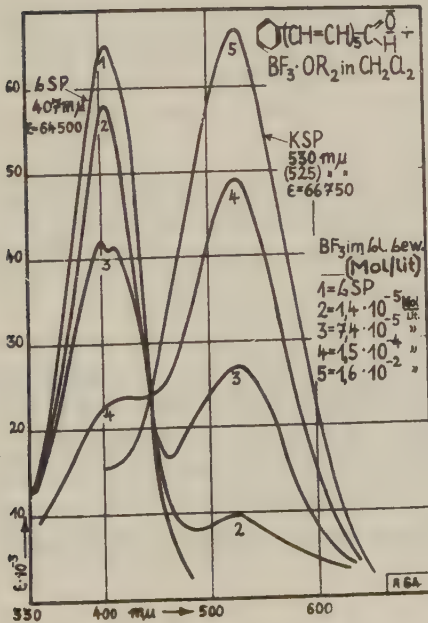


Abb. 64:

Gleichgewichtsspektren für die Komplexbildungsreaktion des Phenylundecapentaenals mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$.

6) Die $\log K_B^C$ -Werte als Funktion der Frequenz
der Reinbanden.

In Übereinstimmung mit den Überlegungen von SCHEIBE (Wasserstoffähnlichkeit (138)) nimmt die Ionisierungsenergie organischer Polyenverbindungen mit größer werdender Zahl der Konjugenbindungen ab. Demzufolge wächst bei gegebener Acceptorstärke auch die Donatorstärke, also die Komplexbildungstendenz der reinen Polyene in derselben Reihenfolge. Es erfolgt somit ein Anstieg der $\log K_B^C$ -Werte innerhalb einer vinylogenen Reihe.

Die von KRAUSS, CASPERS (49) und KONSTANTOUROS (51) am Beispiel der Phenylpolyenaldehyde gefundene Beziehung zwischen der relativen Frequenzverschiebung der Hauptbande (Δv)/ v_0 und den $\log K_B^C$ -Werten sollte nicht ohne weiteres auf die Komplexbildung jedes beliebigen Polyensystems übertragen werden, da sich das reine Polyen und sein Komplex oftmals in ihrem Mesomerie-System und in ihrer Kettenlänge unterscheiden. So wäre es z.B. abwegig, diese Beziehung auf die Bildung der Diphenylpolyenkomplexe I anwenden und so die Komplexbildungstendenz beider Verbindungsklassen miteinander vergleichen zu wollen. Der Angriff durch den Acceptor erfolgt hier nämlich am C-Atom 1, so daß der dem Angriffspunkt benachbarte Phenylkern sich nicht mehr in Resonanz mit der Polyenkette befindet.

Die Tabelle 34 zeigt nun den Zusammenhang zwischen der Ionisierungsenergie I_D proportionalen Frequenz v_0 der Reinbanden (Grundbanden) und dem $\log K_B^C$ -Wert für die Komplexbildung mit dem Acceptor $SbCl_5$.

In der Abb. 65 ist $\log K_B^C = f(v_0)$ dargestellt. In erster Näherung ist diese Funktion linear. Die Werte für die Diphenylpolyene und die Phenylpolyenaldehyde liegen weitgehend auf einer gemeinsamen Geraden. Die entsprechende Kurve für die Azine ist gegenüber dieser eindeutig verschoben. Es muß hierbei jedoch berücksichtigt werden, daß die nicht koplanaren Elektronenpaare der N-Atome in die Komplexbildung einbezogen

Tabelle 34.

Die $\log K_B^C$ -Werte als eine Funktion der Frequenz $\tilde{\nu}_0$ der Grundbande. (Komplexbildung mit dem Acceptor $SbCl_5$).

Verbindungen	n	j	N	$\tilde{\nu}_0 \cdot 10^{-3}$	$\log K_B^C$
D i p h e n y l p o l y e n e					
Diphenyldeka- pentaen	5	9	18	25,1	4,58 4,64
Diphenyldodeka- hexaen	6	10	20	24,0	4,77 4,87
Diphenyltetra- dekaheptaen	7	11	22	23,1	5,44 5,61
P h e n y l p o l y e n a l d e h y d e					
Zimtaldehyd	1	4	8	34,6	3,50
Phenylpentadienal	2	5	10	30,9	4,38
Phenylheptatrienal	3	6	12	28,0	4,70
Phenylnonatetraenal	4	7	14	25,6	4,90
Phenylundekapentaenal	5	8	16	24,7	5,30
Phenyltridekahexaenal	6	9	18	23,3	5,50
P h e n y l p o l y e n a l a z i n e					
Benzalazin	0	6	12	33,4	4,46
Zimtaldehydazin	1	7	14	28,6	5,44
Phenylpentadienalazin	2	8	16	26,1	5,96
Phenylheptatrienalazin	3	9	18	24,1	6,50
F u r y l p o l y e n a l a z i n e					
Furfurolazin	0	6	12	29,9	5,47
Furylacroleinazin	1	7	14	26,3	6,12
Furylpentadienalazin	2	8	16	24,4	6,50

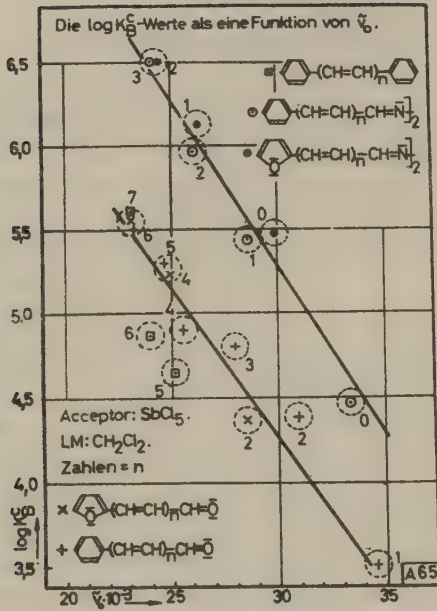


Abb. 65:

Die $\log K_B^C$ -Werte
 als eine Funktion
 der Frequenz der
 Grundbanden $\tilde{\nu}_0$.

werden. Diese Tatsache könnte die mögliche Ursache für das
 abweichende Verhalten darstellen.

III) EXPERIMENTELLES

A) Darstellung der Präparate

1) Die symmetrischen Diphenylpolyene

Es wurden die Glieder $n = 5, 6, 7, 8$ der Diphenylpolyene ($C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$) durch Kondensation der betreffenden Phenylpolyenaldehyde mit Bernsteinsäure bzw. Dihydromuconsäure (Anm.) in Essigsäureanhydridlösung unter Zusatz von Bleioxyd als Kondensationsmittel dargestellt, im wesentlichen gemäß den Vorschriften von SCHMITT (76) sowie KUHN und WINTERSTEIN (77).

a) Das Diphenyldekapentaen

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte durch Umsetzung von Dihydromuconsäure mit Zimtaldehyd.

Ein Gemisch von 29 g Dihydromuconsäure, 10 g Zimtaldehyd, 47 g Bleioxyd und 90 g Essigsäureanhydrid brachte man unter kräftigem Rühren im Verlaufe von 20 Minuten auf eine Temperatur von $130^{\circ}C$. Es bildete sich eine klare rotbraune Lösung, aus der nach halbstündigem Kochen das Diphenyldekapentaen auszufallen begann. Das Kochen setzte man noch 2 Stunden fort, ließ dann auf etwa $40^{\circ}C$ abkühlen und saugte den orangefarbenen Kristallbrei ab. Als Waschflüssigkeit verwendete man zunächst eine geringe Menge heißes Essigsäureanhydrid, sodann Eisessig, Alkohol und Wasser. Die mehrmalige Umkristallisation des Kohlenwasserstoffes ließ sich gut durchführen, sowohl in Eisessig als auch in Benzol. Man erhielt eine in gelborangefarbenen Blättchen mit starkem Oberflächenglanz kristallisierende Substanz. Als relativ gute Lösungsmittel

Anm.: Die präparative Darstellung der Dihydromuconsäure erfolgte nach den Verfahren von KENT und TOLLENS (78) und KUHN und WINTERSTEIN (77). Als Ausgangssubstanz wurde Milchzucker verwendet, die Schleimsäure und die α - α' -Dichlormuconsäure traten als 2. und 3. Stufe auf.

erwiesen sich noch das Dioxan, das Chloroform und das Pyridin. Als Kriterium für den Reinheitsgrad der von uns verwendeten Präparate betrachteten wir neben der Konstanz des Schmelzpunktes auch die Konstanz des Extinktionskoeffizienten und der Absorptionsstärke (innerhalb des bei optischen Messungen anzunehmenden Fehlerbereiches).

Ausbeute: 4 g = 7 % der Theorie
F.P. : 253°C im Kofler unkorrigiert.

b) Das Diphenyldodekahexaen

Diese Verbindung bildet sich durch eine Kondensationsreaktion zweier Moleküle Phenylpentadienal mit einem Molekül Bernsteinsäure.

Herstellung des Phenylpentadienals. Zu einer Lösung von 250 g Zimtaldehyd in 500 cm³ gab man 250 g einer 50%igen wässerigen Lösung von - aus Paraldehyd frisch hergestelltem - Acetaldehyd und kühlte das Gemisch auf -10°C ab. Nun ließ man 250 g ebenfalls auf -10°C abgekühlte 5%ige NaOH-nachfließen. Das Gemisch erwärmte sich dabei auf 0°C. Eine auftretende Fällung brachte man durch Alkoholzusatz wieder in Lösung. Zur Beschleunigung der Reaktion setzte man 5 cm³ Piperidin hinzu. Man ließ bei Zimmertemperatur stehen, wobei sich das Phenylpentadienal allmählich als rotbraunes Öl auszuschcheiden begann. Nach 3 Stunden trennte man das Öl von der wässerig-alkoholischen Schicht ab. Es wurde in 500 ccm Äther aufgenommen, mit verdünnter Essigsäure, Sodalösung und Wasser durchgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Die Abdestillation des Äthers sowie die Rohfraktionierung des dickflüssigen rotbraunen Öles konnten im Wasserstrahlvakuum vorgenommen werden. Um eine allzu starke Verharzung zu vermeiden, leitete man durch die Kapillare einen Stickstoffstrom. Bei rascher Destillation erhielt man zwischen 120° - 190°C ca. 170 g eines orange gefärbten Öles. Die Feinfraktionierung des Öles in der Hochvakuumapparatur gestaltete sich besonders erfolgreich, da mit Hilfe der spektral-photometrischen Untersuchung die Reinheit bzw. der prozentuale

Anteil der gewünschten Substanz in den einzelnen Fraktionen leicht zu ermitteln war. Die zweite Fraktion (120° - 140°C) enthielt den Hauptanteil an Phenylpentadienal. Die erste Fraktion bestand größtenteils aus Zimtaldehyd, die dritte aus Krackprodukten.

Ausbeute (2. Fraktion): 20 g = 9% der Theorie

K.P. : $130 - 135^{\circ}\text{C}$, 1 mm Hg

Das Diphenyldodekahexaen. Die Kondensation von Phenylpentadienal mit Bernsteinsäure verlief vollständig analog zu der schon beschriebenen Darstellung des Phenyldekapentaens. Die experimentellen Bedingungen waren die gleichen. Die Löslichkeit des Kohlenwasserstoffes ist im Vergleich zu der des Pentaens erwartungsgemäß geringer. Als geeignete Lösungsmittel für die Umkristallisation erwiesen sich Chloroform und Benzol. Es kristallisierte in braunorangefarbenen Blättchen.

Ausbeute: 2 g = 10% der Theorie.

F.P. : 267°C im Kofler unkorrigiert.

c) Das Diphenyltetradekaheptaen

Das Phenylpentadienal reagiert mit der Dihydromuconsäure im Molverhältnis 2:1 zu Diphenyltetradekaheptaen.

Reaktionsverlauf und experimentelle Bedingungen stimmten überein mit den bisher beschriebenen Kondensationsreaktionen. Das in sämtlichen Lösungsmitteln außerordentlich schwer lösliche Polyen konnte nur auf dem Wege einer kontinuierlichen Soxhletextraktion aus - in unserem Falle - Chloroform umkristallisiert werden. (Kupferbronzefarbene Blättchen).

Ausbeute: ca. 4% der Theorie

F.P. : 279°C im Kofler unkorrigiert.

d) Das Diphenylhexadekaocetaen

Das Phenylheptatrienal reagiert mit der Bernsteinsäure im Molverhältnis 2:1 zu Diphenylhexadekaocetaen.

Das Phenylheptatrienal. Die Darstellung von Phenylheptatrienal erfolgte im wesentlichen nach der sehr guten Vorschrift

von J. SCHMITT durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Crotonaldehyd in wässerig-alkoholischer Lösung mit Piperidinacetat als Kondensationsmittel. In der Lösung spielen sich folgende Reaktionen ab:

- 1.) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CHO} + \text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-(CH=CH)}_3\text{-CHO}$
- 2.) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-(CH=CH)}_3\text{-CHO} + \text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-(CH=CH)}_5\text{-CHO}$
- 3.) $\text{CH}_3\text{CH=CH-CHO} + \text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{-(CH=CH)}_3\text{-CHO}$

Die Vorschrift von SCHMITT sieht die Darstellung zweier homologer Phenylpolyenaldehyde, des Phenylheptatrienals und des Phenylundekapentaenals nebeneinander in einem "Ein-Topf"-Verfahren vor, daher verwendete er das Molverhältnis Zimtaldehyd: Crotonaldehyd = 1:2. Für die Darstellung des Diphenylhexadekaoctaens benötigte man jedoch nur das Phenylheptatrienal, deshalb veränderten wir die Molverhältnisse der Ausgangsstoffe, die Reaktionsdauer sowie die Zusammensetzung des Lösungsmittels. In drei verschiedenen Probeansätzen wurde die Zimtaldehydkonzentration erhöht, so daß die Molverhältnisse Zimtaldehyd: Crotonaldehyd jeweils 1:1, 2:1, 3:1 betrugen. Sodann vergrößerten wir den Anteil des Wassers im Alkohol-Wassergemisch, ebenfalls in steigendem Maße, jedoch nur insoweit, als sämtliche Reaktionspartner in Lösung blieben. Schließlich wurde die Einwirkungsdauer von ursprünglich 8-10 Tagen auf 2,3 und 4 Tage reduziert. Auf diese Weise konnte die Reaktion 1 gegenüber der Folgereaktion 2 und der Konkurrenzreaktion 3 stärker begünstigt werden, die Ausbeute an Phenylheptatrienal erhöhte sich beträchtlich.

Mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol, in welchem sich Phenylundekapentaenal schwer, Phenylheptatrienal leicht löst, lieferte ein hochprozentiges Produkt. Die anschließende Vakuumsublimation bei 10^{-1} mm Hg und 110°C und nochmalige Umkristallisation in Benzol oder Alkohol führte schließlich zu einem hochgereinigten in gelben Prismen kristallisierenden Produkt.

F.P.: 116°C im Kofler gemessen (unkorrigiert)

Die Kondensation des Phenylheptatrienals mit Bernsteinsäure

zu Diphenylhexadekaocetaen verlief in Analogie zu den bereits durchgeführten und schon beschriebenen Kondensationsreaktionen. Das Octaen kristallisierte in kleinen bläulich kupferroten Blättchen aus. Die Umkristallisation erfolgte auf dem Wege einer kontinuierlichen Soxhletextraktion in Chloroform. Es wurden 2 Isomere erhalten (spektroskopischer Befund).

Ausbeute: 4% der Theorie.

F.P. des Gemisches: 258°C unter Zersetzung im Kofler gemessen.
(unkorrigiert)

2) Die symmetrischen Phenylpolyenalazine

Die Darstellung der symmetrischen Phenylpolyenalazine, $C_6H_5-(CH=CH)_n-CH=N-N=CH-(CH=CH)_n-C_6H_5$, erfolgte für die Glieder $n=0,1,2,3$ durch Kondensation der entsprechenden Aldehyde mit 85%igem Hydrazinhydrat gemäß den Vorschriften von BLOUT und FIELDS (79) bzw. HLADIK (80). Für die Reaktion zwischen dem Aldehyd und dem Hydrazin ist ein Molverhältnis von 2 Molen Aldehyd: 1 Mol Hydrazin notwendig.

Die Kondensation wird in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, mechanischem Rührer und Rückflußkühler in alkoholisch-wässriger Lösung bei ca. 60°C durchgeführt. Sehr langsam, innerhalb von 2 1/2 Stunden läßt man die alkoholisch-wässrige Hydrazinhydratlösung unter gutem Rühren zur Aldehydlösung zufließen. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich wunderschöne gelbe - goldgelbe - orangefarbene fluoreszierende Kriställchen ab. Durch mehrmaliges Umkristallisieren in einem Alkohol-Wassergemisch erhält man ein sehr reines Produkt. Die physikal. Eigenschaften der Substanzen (Bandenlage, Extinkt. Koeffizient, Schmelzpunkt) entsprechen den in der Arbeit von FERGUSON und BRANCH (82) angegebenen Daten.

Benzalazin: F.P.: 95°C im Kofler (unkorrigiert), gelbe Kristalle

Zimtaldehydazin: F.P.: 170°C im Kofler (unkorrigiert), gelbe Kristalle

Phenylpentadienalazin: F.P.: 215°C im Kofler (unkorrigiert), goldgelbe Kristalle.

Phenylheptatrienalazin: F.P.: 250°C im Kofler (unkorrigiert).

3) Die symmetrischen Furylpolyenalazine

Es wurden die Glieder dieser Reihe, $n=0, 1, 2$ in einer Kondensationsreaktion dargestellt aus den entsprechenden Furylpolyenaldehyden und einer 85%igen alkoholischen Hydrazinhydratlösung in völliger Analogie zur oben beschriebenen Darstellung der Phenylpolyenalazine, also gemäß den Vorschriften von BLOUT und FIELDS (79) bzw. HLADIK (80). Für die Reaktion ist ebenfalls ein Molverhältnis von 2 Molen Furylpolyenaldehyd : 1 Mol Hydrazin erforderlich.

Die Darstellung der beiden ersten Glieder der Furylpolyenalreihe, nämlich des Furylacroleins ($n=1$) und des Furylpentadienals ($n=2$) erfolgte nach der Vorschrift von HINZ, MEYER und SCHUCKING (81). Die sich abscheidenden Reaktionsprodukte wurden in Methylenchlorid aufgenommen, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Als Lösungsmittel für die Umkristallisation eigneten sich Benzin sowie 50%iger Alkohol unter Verwendung von Aktivkohle oder Aluminiumoxyd.

Die Bandenlagen, Extinktionskoeffizienten und Schmelzpunkte der dargestellten Furylpolyenalazine zeigten eine gute Übereinstimmung mit den von BLOUT und FIELDS (79) gefundenen Daten.

Furfurolazin: F.P.: 110°C im Kofler (unkorrigiert), schwach gelb gefärbte Kristalle.

Furylacroleinazin: F.P.: 160°C im Kofler (unkorrigiert), gelb gefärbte Kristalle.

Furylpentadienalazin: F.P.: 202°C im Kofler (unkorrigiert), goldgelb-orange gefärbte Kristalle.

B) L ö s u n g s m i t t e l

Als Lösungsmittel und als Reaktionsmedium für die spektrographisch untersuchten Polyenverbindungen und Komplexbildungsreaktionen wählten wir das Methylenchlorid. Dieses besitzt günstige Lösungseigenschaften, zeigt Indifferenz gegenüber den Komplexbildungspartnern und läßt sich schon ab

240 μ für absorptionspektrographische Untersuchungen verwenden.

In der Frage der Wahl des für unsere Messungen geeignetsten Lösungsmittels mußten von vornherein diejenigen Lösungsmittel ausscheiden, die durch FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren angreifbare Atomgruppierungen besitzen, wie dies beispielsweise bei Dioxan, Alkoholen u.a. der Fall ist. In den Lösungsmitteln der Alkanreihe einschließlich Heptan sind die höheren Glieder der Diphenylpolyene absolut unlöslich. Ein für die Komplexbildungsreaktionen nur mit Einschränkung verwendbares Lösungsmittel ist das Benzol. Die Nachteile, die dieses Lösungsmittel besitzt, beruhen auf der Schwerlöslichkeit der höheren Diphenylpolyene vom Hexaen an aufwärts sowie des anorganischen Komplexpartners, außerdem ist es in gewissen Fällen kein indifferentes Lösungsmittel. So konnte z.B. in der benzolischen Lösung von Zinntetrachlorid + Acetylchlorid + Diphenyldodekahexaen ein Absinken der Konzentration des anorganischen Komplexpartners beobachtet werden, ein Faktum, welches möglicherweise auf eine Beanspruchung der LEWIS-Säure im Sinne einer FRIEDEL-CRAFTS'schen Ketonsynthese zurückgeführt werden konnte.

Als relativ gut geeignetes Lösungsmittel für die Untersuchung von Polyenkomplexbildungsreaktionen kann das Chloroform gelten. Dieses wurde von KRAUSS und Mitarbb. (43)(44)(45)(48)(49) bereits bei früheren Untersuchungen angewendet. Im Vergleich zum Methylenchlorid zeigt das Chloroform gewissen Einflüssen gegenüber größere Empfindlichkeit, weshalb wir die Verwendung des Methylenchlorides bevorzugten. Der hohe Dampfdruck des Methylenchlorides bei Zimmertemperatur und die damit verbundene Ausbildung einer Methylenchloriddampfschicht über der Flüssigkeitsoberfläche schließt die Möglichkeit eines etwaigen Hineindiffundierens feuchter Luft weitgehendst aus. Für die Richtigkeit der Messungen war es u.a. von Bedeutung, die im Lösungsmittel vorhandenen Feuchtigkeitsspuren zu beseitigen bzw. eine Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft zu verhindern, da die als Reaktionspartner verwendeten

LEWIS-Säuren sehr hydrolyseempfindlich sind, bzw. zur Adduktbildung mit H_2O neigen. Bestimmte, die spektrographische Untersuchung vorbereitende Manipulationen lassen sich nämlich nicht unter völligem Luftabschluß ausführen. Ein durch etwaige Aufnahme von Luftfeuchtigkeit seitens des Lösungsmittels verursachter Meßfehler wäre bei den verwendeten Konzentrationen an LEWIS-Säuren (10^{-2} - 10^{-6} Mol/lit) durchaus noch in Erwägung zu ziehen. Diesem Fehler wirkt die soeben beschriebene Eigenschaft des Methylenchlorides entgegen.

Die Reinigung des Methylenchlorides gestaltete sich folgendermaßen:

- 1) Gründliches Auswaschen des Methylenchlorides mit Wasser
- 2) Schütteln und Trocknen über Calciumchlorid
- 3) Fraktionierung durch Destillation bei 39° - $40^{\circ}C$
- 4) Schütteln und Trocknen über Phosphorpentoxyd
- 5) Fraktionierung über Phosphorpentoxyd bei 39° - $40^{\circ}C$
- 6) Fraktionierung über Kaliumkarbonat bei 39° - $40^{\circ}C$

Die Anwesenheit geringster Spuren Feuchtigkeit oder kokatalytisch wirksamer Substanzen in dem auf diese Weise gereinigten und getrockneten Methylenchlorid konnte nachgewiesen werden durch die Phenylundekapentaenal-Antimonpentachloridreaktion. Befindet sich das Methylenchlorid im hochgereinigten Zustand, so bildet sich hierbei ein violetter Komplex bei $580\text{ m}\mu$, der unter Luftabschluß und in Dunkelheit aufbewahrt 24 Stunden und länger bestehen bleibt. Sind geringste Spuren an Verunreinigung anwesend, so verschiebt sich die Bande nach $620\text{ m}\mu$ und wird stark unsymmetrisch. Näheres über den Mechanismus dieser Reaktion wird von KRAUSS und KONSTANTOUROS (51) berichtet.

C) Reagentien

Als Acceptor für unsere Komplexbildungsreaktionen verwendeten wir das Antimonpentachlorid gegebenenfalls unter Hinzufügung des Kokatalysators Acetylchlorid, das Bortrifluorid-Ätherat und das Antimontrichlorid.

1.) Das SbCl_5 -Reagens

Die benötigten SbCl_5 -Reagenskonzentrationen bewegten sich zwischen 10^{-2} und 10^{-7} Mol/Lit. Um eine Konstanz der vorgegebenen Antimonpentachloridkonzentration zu gewährleisten wegen des existierenden Gleichgewichtes $\text{SbCl}_5 = \text{SbCl}_3 + \text{Cl}_2$ benützten wir für mehrere Komplexbildungsreaktionen als Stabilisator das Antimontrichlorid. Die Bereitung des Reagens erfolgte durch Auflösung von 25 g SbCl_3 (p.a. MERCK) und 1 cm³ p.a. - SbCl_5 in 100 cm³ Methylenchlorid, das entspricht einer SbCl_5 -Konzentration von $7,8 \cdot 10^{-2}$ Mol/Lit im Kolben, d.s. $3,9 \cdot 10^{-2}$ Mol/Lit in der Küvette. Durch Verdünnung dieser so erhaltenen Lösung mit Methylenchlorid erhielt man die für die Ermittlung der Komplexeleichgewichtskonstanten erforderlichen kleineren Konzentrationen an SbCl_5 . Die Verwendung von SbCl_5 -Reagenslösungen ohne Zusatz von SbCl_3 führte zu den gleichen Meßergebnissen.

Um die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit auf das Antimonpentachlorid auszuschalten, füllte man das MERCK'sche p.a.-Antimonpentachlorid in einem Exsikkator durch Ansaugen in vorher evakuierte kleine Ampullen ein und schmolz diese ab. Bei Gebrauch wurden sie in einem engen Reagensglas geöffnet und sofort von einer Fortunapipette angesaugt. Sozusagen als Verschuß diente eine kleine Menge angesaugtes Methylenchlorid.

2.) Das $\text{SbCl}_5 + \text{CH}_3\text{COCl}$ -Reagens.

Dieses Reagens bereitete man sich ebenso wie das oben beschriebene Antimonpentachloridreagens, auch die Verdünnungsgrade sind dieselben; hier fügte man nur noch eine für sämtliche Verdünnungsgrade konstante Menge p.a. Acetylchlorid hinzu, so daß die Acetylchloridkonzentration pro Küvette stets $1,4 \cdot 10^{-1}$ Mol/Lit betrug. Es sollte somit eine nahezu vollständige Umwandlung in den Komplex DR^+AX^- herbeigeführt werden.

In Gegenwart von Acetylchlorid (Konzentration: $1,4 \cdot 10^{-1}$ Mol/lit) fiel bei einer SbCl_5 -Konzentration von $8 \cdot 10^{-2}$ Mol/lit ein

weißes Salz aus. Wir verwendeten daher für SbCl_5 den Konzentrationsbereich von $4,0 \cdot 10^{-2}$ - $5,0 \cdot 10^{-7}$ Mol/lit

3.) Das BF_3 -Reagens

Das BF_3 -Ätherat wurde unter vermindertem Druck destilliert und in Methylenchlorid gelöst. Die verwendeten Konzentrationen bewegten sich im Bereich von $1,0 \cdot 10^{-1}$ - $1,0 \cdot 10^{-7}$ Mol/lit

4.) Das SbCl_3 -Reagens

25 g SbCl_3 (p.a. MERCK) löste man in 100 cm^3 Methylenchlorid auf. Diese Stammlösung diente zur Herstellung weiterer verdünnter Lösungen von ganz bestimmter Konzentration. Es wurden Messungen durchgeführt im Bereiche von $1,0 \cdot 10^{-1}$ Mol/lit - $1,0 \cdot 10^{-5}$ Mol/lit.

D) Allgemeine Meßmethodik

Die notwendige Bedingung für die Anwendung der spektrophotometrischen Methode ist die Gültigkeit des BOUGUER - LAMBERT - BEER'schen Gesetzes, welches ein Grenzgesetz für sehr verdünnte Lösungen darstellt. Sofern keine Dissoziation oder Assoziation der Moleküle vorliegen, ist es für Konzentrationen $< 1 \cdot 10^{-2}$ Mol/lit streng erfüllt. Die in Lösung untersuchten Polyene hatten eine Konzentration von nur $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-6}$ Mol/lit.

Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von $\sim 22^\circ\text{C}$ im ZEISS-Spektralphotometer M4Q mit lichtelektrischer Anzeige durchgeführt. Folgende Küvettenarten fanden Verwendung:

- 1) 1 cm-Quarzküvetten zur Aufnahme der Grundspektren ab $240 \text{ m}\mu$
- 2) $1/2$ cm-, 1 cm-, seltener 2 cm-Glasküvetten mit aufgelegtem, durch Lösungsmittel abgeeeichteten und mit einem Gewicht beschwerten Glasdeckel
- 3) Rundküvetten mit eingeschliffenem Glasstöpsel.

Je nach vorgegebener Reagens- und Polyenkonzentration benutzte man nun eine 1/2 cm, 1 cm- oder 2 cm-Küvette, um nach Möglichkeit in einen für die Komplexmaxima günstigen Extinktionsanzeigebereich zu gelangen. Denn wie aus dem BOUGUER-LAMBERT-BEER'schen Gesetz

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

(E = Extinktion, I_0 = Intensität des eintretenden Lichtes, I = Intensität des austretenden Lichtes, ϵ = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient, d = Schichtdicke in cm, c = Konzentration in Mol/lit.)

ersichtlich ist, kann zwischen den beiden Größen, der Konzentration c (angewandte Polyenkonzentration $1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ Mol/lit.) und der Schichtdicke d so variiert werden, daß der günstigste Ablesebereich für die Extinktion E vorliegt. Unter der Annahme, daß die Genauigkeit der Messung nicht durch einen Ablesefehler der elektrischen Anzeigevorrichtung, sondern praktisch allein durch den absoluten Intensitätsunterschied dI des austretenden Lichtstromes begrenzt ist, auf den die Potozelle eben noch reagiert, ergibt sich der relative Fehler der Extinktionsmessung zu

$$\frac{dE}{E} = -\frac{0,434}{E} \cdot \frac{dI}{I} = -\frac{0,434}{E} \cdot \frac{10^E}{I_0} \cdot dI.$$

Bei einer Extinktion von 0,434 erreicht dieser relative Fehler ein Minimum; nach kleineren Extinktionswerten hin ist in der Kurve $\frac{dE}{E}$ in Abhängigkeit von E ein steiler, nach größeren Extinktionswerten hin ein allmählicher Anstieg des relativen Fehlers gemäß $\frac{10^E}{E}$ festzustellen. Innerhalb des Extinktionsbereiches von 0,1 - 1,1 wächst der relative Fehler nicht über den doppelten Betrag des minimalen Fehlers. Daraus ergibt sich die Nutzenanwendung: die Richtigkeit der Messung wird praktisch nicht beeinträchtigt in einem Extinktionsanzeigebereich von E = 0,2-0,8. Das Fehlerminimum liegt bei 0,434 (83).

Für jede zu vermessende Substanz erfolgten mehrere Einwaagen in Höhe von ca. 1 mg, um den Wägefehler möglichst gering zu halten. Die Lösungsspektren der verschiedenen verdünnten Polyenlösungen der jeweiligen Einwaage gestattete die Bestimmung eines mittleren Extinktionskoeffizienten. Über die Methode zur Auffindung der Extinktionskoeffizienten der Diphenylpolyenkomplexe ist bereits in einer früheren Arbeit (84) berichtet worden.

Der durch die kinetische Instabilität verursachte relativ rasche Zerfall der Diphenylpolyenkomplexe und des Vitamin A-Komplexions - es wurden teilweise Halbwertszeiten von nur 40 Sekunden gemessen - erlaubte es in den meisten Fällen nicht, auch nur einen geringen Wellenlängenbereich des Spektrums zu vermessen, dessen Extinktionswerte nahezu unverändert blieben. Es konnte bei rascher Vermessung des sich verändernden Komplexspektrums die ungefähre Lage der Maxima ermittelt werden. Um ein verhältnismäßig exaktes Bild von der ursprünglichen Gestalt des Spektrums, vor allen Dingen von der Extinktionshöhe der Maxima durch Rekonstruktion zu gewinnen, war es erforderlich, die Extinktionen der einzelnen den Komplexbanden zugehörigen Wellenlängen in Abhängigkeit von der Zeit zu vermessen. Von ein und derselben Reagenskonzentration mußte für jede zu vermessende Wellenlänge Vergleichsküvette (reines Lösungsmittel + Reagenslösung) und Reaktionsküvette (Polyenlösung + Reagenslösung) neu gefüllt werden. Die Vergleichsküvette war eingestellt auf 100% Durchlässigkeit, nun spritzte man das Reagens rasch in die Reaktionsküvette und schob diese in den Strahlengang. Innerhalb von ca. 5 Sekunden fand eine vollständige Durchmischung von Reagenslösung und Polyenlösung statt. Nach Ablauf von 10 Sekunden mußte der erste Extinktionswert registriert werden, alle weiteren in Abständen von ebenfalls 10 Sekunden. In Intervallen von 10 m μ (hauptsächlich im Bereich der Maxima), manchmal auch von 20 m μ erfolgte auf diese Weise die Vermessung des gesamten Spektrums. Um eine Kontrolle über die Richtigkeit der Meßergebnisse zu besitzen, wurden die wichtigsten

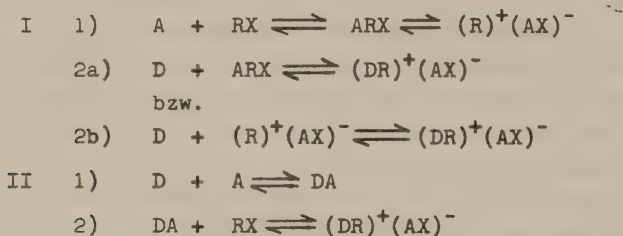
Messungen, hauptsächlich die Vermessung der Maxima, mit neu bereiteten Polyen- und Reagenslösungen 2-3 mal wiederholt. Die bei verschiedenen Polyen- und Reagenskonzentrationen erhaltenen $\log K_B^C$ -Werte zeigten innerhalb des Fehlerbereiches gute Übereinstimmung.

Die Vermessung der Gleichgewichtsspektren der Phenylpolyenalazine und der Furylpolyenalazine gestaltete sich wesentlich einfacher, da ihre Komplexe kinetisch stabil sind.

IV) A N H A N G

D e r K o k a t a l y s a t o r

In diesem Kapitel soll - über die eigentliche Problemstellung dieser Arbeit hinausgehend - die Komplexbildungsreaktion in Gegenwart eines dritten Partners, nämlich des kokatalytisch wirksamen CH_3COCl näher erörtert werden. Über die mögliche Reaktionsfolge sowie über die Bildung, den Nachweis, über das optische und reaktive Verhalten von intermediär auftretenden Addukten und Ionenkomplexen bei gemeinsamer Einwirkung von Säurechloriden und Metallhalogeniden auf organische Donatoren existieren zahlreiche interessante Veröffentlichungen (35)(60)(36)(68)(69)(168)(169)(189)(190). In diesem Zusammenhang werden von den Autoren grundsätzlich 2 Reaktionsmechanismen diskutiert:



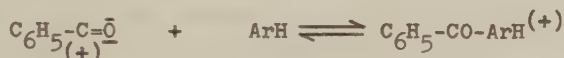
(RX = Säurechlorid, z.B. CH_3COCl)

(A = Acceptor, z.B. SbCl_5 ; D = Donator, z.B. Organisches Polyen)

Nun kann vorwegnehmend schon gesagt werden, daß die Art des Reaktionsverlaufes abhängig sein wird von der Donatorenstärke der jeweiligen organischen Polyene und der Säurechloride, von der Acceptorenstärke der angewendeten Metallchloride, von der Konzentration der Reaktionspartner und von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels.

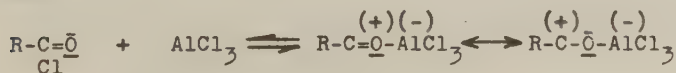
Beispielsweise untersuchten BROWN (68)(69), JENSEN (68)(69) und MARINO (69) die Kinetik der FRIEDEL-CRAFTS-Benzoylierung

und -Acetylierung von Aromaten (Benzol, Toluol) mit katalysierenden Halogeniden wie AlCl_3 , AlBr_3 , SbCl_5 u.a. in verschiedenen Lösungsmitteln, auch in CH_2Cl_2 . Als erste Stufe der Reaktion wird die Bildung eines 1:1-Komplexes $\text{CH}_3\text{COCl} \rightarrow \text{AlCl}_3$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \rightarrow \text{SbCl}_5$ angesehen. Dieser Komplex soll sowohl in der Oxoniumform $\text{CH}_3\text{C}=\overset{(+)(-)}{\text{O}}-\text{AlCl}_3$ als auch in der Acetyloniumform $(\text{CH}_3\text{CO})^+(\text{AlCl}_4)^-$ vorliegen. Es wird eine allen untersuchten Reaktionen mit Metallchloriden gemeinsame Zwischenstufe angenommen:



Die Autoren zeigen hier für die Acetylierung bzw. Benzoylierung von Aromaten eine Reaktionsfolge auf, in welcher der Donator (Benzol, Toluol) vom gebildeten Säurechlorid-Metallchlorid-Komplex angegriffen wird. In diesem Falle würde es sich also um einen Reaktionsmechanismus im Sinne von I handeln. Die Annahme von BROWN, JENSEN und MARINO erscheint plausibel, da Benzol und Toluol wohl kaum eine größere Donatorenstärke besitzen werden als die verwendeten Säurechloride. Ein Metallchlorid reagiert deshalb sicherlich zuerst mit dem Säurechlorid. Das hierbei sich bildende polare Komplexaddukt bzw. Komplexion vermag sich nun mit den durch Induzierung von Dipolmomenten in ihrer Reaktionsbereitschaft aktivierten Aromaten umzusetzen.

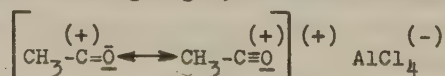
Daß ein Reaktionsverlauf gemäß I unter bestimmten Voraussetzungen prinzipiell möglich ist, kann aus der Existenz von Säurechlorid-Metallhalogenid-Komplexen geschlossen werden (191). Über die Darstellung solcher Verbindungen berichtete PFEIFFER (74) schon im Jahre 1927. (Vergleiche auch KLAGES, Lehrbuch der organischen Chemie, Verlag Walter de Gruyter, Berlin 1954, Bd. II, S. 310). Er nimmt eine Anlagerung des Metallhalogenides, z.B. des AlCl_3 an das Sauerstoffatom des Säurechlorides an:



MEERWEIN (75) schlägt dagegen eine Reaktion vor, die über die Anlagerung eines Metallhalogenides an das Cl-Atom des Säurechlorides zur Bildung eines heteropolaren Komplexes, z.B. $(\text{CH}_3\text{C}=\text{O})^+(\text{AlCl}_4)^-$ führt.

Inzwischen konnte nun aufgrund der Ergebnisse aus den zahlreichen Untersuchungen über die Verschiebung der UR-Carbonyl-Testfrequenz von Säurechloriden bei Einwirkung von Metallhalogeniden die Existenz von solchen Komplexen bestätigt werden. Es gelang die UR-spektroskopische Identifikation sowohl des Komplexadduktes als auch des heteropolaren Komplexes. Darüberhinaus kennt man schon teilweise die Bedingungen unter denen entweder der eine oder der andere Komplextypus entsteht (73).

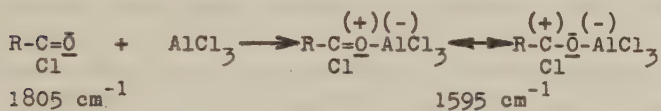
SUSZ (36)(37) und WUHRMANN (37) untersuchten die Ultrarotspektren der kristallisierten Verbindungen des CH_3COCl , des $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, des CH_3COF und des $\text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$ mit AlCl_3 , AlBr_3 und BF_3 . Hierbei erhielten sie Banden, die eine höhere Frequenz besitzen als die $\text{C}=\text{O}$ -Banden der reinen Säurechloride. Für das Acetylfluorid mit BF_3 und das Acetylchlorid mit AlCl_3 wurde eine neue intensive Bande bei 2300 cm^{-1} gefunden, die $\text{C}=\text{O}$ -Bande des reinen Acetylchlorides liegt dagegen bei 1805 cm^{-1} . Daraus wird der Schluß gezogen, daß die ionale Form



vorliegt, da in ihr die Carboxoniumgruppe infolge der Mesomerie einen gewissen Dreifachbindungscharakter besitzt. Diese Zuordnung der Bande bei 2300 cm^{-1} wird noch durch die Tatsache erhärtet, daß sich die Anionen BF_4^- bzw. AlCl_4^- durch neue niedriger frequente Banden identifizieren ließen. COOK (73) konnte nun zeigen, daß die Banden mit erhöhter Schwingungsfrequenz nur bei den reinen Komplexen und deren Lösungen in stark polaren Lösungsmitteln wie Nitrobenzol (Anm.) auftreten.

Anm.: Nitrobenzol, Chloroform u. Methylenchlorid besitzen folgende Dipolmomente: 1) $\mu = 3,95$ Debye ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)
 2) $\mu = 1,15$ " (CHCl_3)
 3) $\mu = 1,57$ " (CH_2Cl_2)

In diesen Lösungsmitteln werden gleichzeitig auch neue intensive Banden niedrigerer Frequenz im Bereiche von 1637 cm^{-1} - 1660 cm^{-1} gefunden. In Chloroform (Anm.S.178) ist bereits nur noch die im Vergleich zum ursprünglichen Säurechlorid niederfrequente Bande vorhanden. PESTEMER und LAUERER (169) erhielten in einer Verreibung von Stearoylchlorid und AlCl_3 in Paraffinöl ebenfalls nur die niederfrequente Bande bei 1595 cm^{-1} . Eine Erniedrigung der Schwingungsfrequenz führt man auf einen gewissen Anteil Einfachbindung zurück, der nur in einem zwitterionischen Komplexaddukt enthalten sein kann:



Die bisherigen Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß eine Reaktionsfolge im Sinne von I als wahrscheinlich angenommen werden darf für den Fall der FRIEDEL-CRAFTS-Ketonsynthese bzw. ganz allgemein für Komplexbildungsreaktionen bei denen das organische Polyen ein sehr schwacher Donator ist. Es konnte freilich noch nicht geklärt werden, ob die FRIEDEL-CRAFTS-Ketonsynthese über das Komplexaddukt oder über den Ionenkomplex des Säurechlorides mit dem Metallhalogenid erfolgt. Nach PESTEMER (169) stellt jedoch in beiden Fällen das positivierete C-Atom der Carbonylgruppe die primäre Ursache für den elektrophilen Angriff am Aromaten dar.

Für die Bildung von Ionenkomplexen, deren organische Polyenkomponente eine im Vergleich zum Säurechlorid hohe Donatorstärke besitzt, ist ein Reaktionsverlauf gemäß II zu erwarten. KRAUSS und KONSTANTOUROS (51) haben diesen Reaktionstypus an der Komplexbildungsreaktion des Phenylundekapentaenals mit SbCl_5 und CH_3COCl eingehend studiert und experimentell (UV-spektroskopisch) bewiesen, daß die Bildung des Ionenkomplexes $(\text{DR})^+(\text{AX})^-$ über die Stufe des (DA) -Komplexes verläuft. Die Möglichkeit einer wechselseitigen Umwandlung dieser beiden Komplextypen konnten KLAGES und Mitarbb. (60) schon am Beispiel von Ätheroniumkomplexen mit SbCl_5 und HCl



demonstrieren.

In einer früheren Arbeit (84) haben wir Untersuchungen über die Komplexbildungsreaktionen der Diphenylpolyene ($h=5-7$) mit SbCl_5 und CH_3COCl durchgeführt. Es zeigten sich weder in den Bandenlagen, den Oszillatorenstärken und den Extinktionskoeffizienten der gebildeten Komplexe noch in den $\log K_B^C$ -Werten Unterschiede gegenüber den Komplexen mit SbCl_5 alleine. Allerdings ergaben sich sehr große Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten für die Komplexe I und II. Dieses Faktum kann auf die veränderten kinetischen Verhältnisse in der Lösung bzw. auf die andersartigen kinetischen Stabilitäten der eventuell gebildeten heteropolaren Diphenylpolyenkomplexe zurückgeführt werden; es darf jedoch nicht als Beweis dafür angesehen werden, daß sich in der Lösung heteropolare Komplexe gebildet haben. Vielmehr könnte auch eine Veränderung der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels durch die hohe Konzentration des Acetylchlorides ($\sim 1.10^{-2}-1.10^{-1} \text{ Mol/lit}$) nur eine Veränderung der Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeiten der (DA)-Komplexe I und II herbeiführen, ohne daß eine Weiterreaktion zu den $(\text{DR})^+(\text{AX})^-$ -Komplexen erfolgt. Aufgrund des UV-spektroskopischen Untersuchungsbefundes war eine Klärung dieser Frage nicht möglich, da u.E. die Bildung eines Ionenkomplexes bei den Diphenylpolyenen keine nennenswerte bathochrome Bandenverschiebung gegenüber der Bandenlage eines (DA)-Komplexes bewirken würde. Durch die völlige Aufrichtung einer $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung infolge der Komplexbildung mit dem SbCl_5 allein ist bereits ein so hoher Grad der Polarisierung des Donatormoleküls eingetreten, daß auch die etwaige Umwandlung in einen heteropolaren Ionenkomplex wahrscheinlich zu keiner wesentlichen Verstärkung der Polarisierung führen würde.

Um auch das Verhalten der Phenylpolyenalazine gegenüber der gemeinsamen Einwirkung von $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{SbCl}_5$ kennenzulernen, studierten wir am Beispiel des Phenylheptatrienalazins den

Verlauf dieser Dreipartnerreaktion. Die experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, daß hier unter ganz bestimmten Bedingungen, in Abhängigkeit von der Konzentration der einzelnen Reaktionspartner die Bildung eines heteropolaren bzw. Ionenkomplexes stattfindet. Aufgrund seines spektrographischen Verhaltens - es treten nämlich bei 520 mμ und bei 620 mμ im Bereich hoher CH_3COCl - und SbCl_5 -Konzentrationen 2 scharfe hohe Komplexbanden auf - dürfen wir eine Komplexbildung an gleichzeitig zwei verschiedenen Stellen des Phenylheptatrienalazinmoleküls und zwar an einem der beiden N-Atome und an einem der beiden Phenylringe oder an C-Atom 6 als wahrscheinlich annehmen. Mit einer Verringerung der Konzentration des Acceptors und des Säurechlorides (ursprüngliche Konzentration: $[\text{CH}_3\text{COCl}] \sim 3,5 \cdot 10^{-1} \text{ Mol/lit.}$, $[\text{SbCl}_5] \sim 1,95 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/lit.}$) erfolgt ein allmählicher Übergang zum zwitterionischen Komplex ((DA)-Komplex). Selbstverständlich ist umgekehrt auch die Umwandlung des zwitterionischen Komplexes in den Ionenkomplex möglich. Sämtliche Reaktionen verlaufen momentan, so daß eine zeitliche Abhängigkeit nicht zu registrieren ist.

Aus unseren Meßergebnissen kann geschlossen werden, daß sich - wie KRAUSS und KONSTANTOUROS (51) am Beispiel der analogen Komplexbildungsreaktion der Phenylpolyenaldehyde gezeigt haben - in der ersten Reaktionsstufe der semipolare DA-Komplex bildet. Dieser setzt sich in einer Folgereaktion unter bestimmten Voraussetzungen mit dem Säurechlorid in einen Ionenkomplex um.

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß der Ionenkomplex unterhalb einer SbCl_5 -Konzentration von $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/lit}$ auch bei Anwendung sehr hoher CH_3COCl -Konzentrationen ($\sim 1 \cdot 10^0 \text{ Mol/lit}$) nicht mehr existent ist. Es muß also eine bestimmte Konzentrationshöhe für das SbCl_5 in der Lösung vorhanden sein, die weit oberhalb der Konzentration des reinen Donators ($\sim 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/lit}$) bzw. des reinen (DA)-Komplexes liegt, dann erst kommt es zur Ausbildung des ionalen Komplexzustandes. Auf die mögliche Ursache für dieses Verhalten

werden wir im Verlaufe der weiteren Ausführungen noch näher eingehen. Im folgenden soll Art und Durchführung der spektroskopischen Untersuchungen beschrieben und deren Ergebnisse diskutiert werden.

Für die Messungen zur Untersuchung der Reaktion: $D + RX + A = (DR)^+(AX)^-$ kam eine praktisch konstante Konzentration an Phenylheptatrienalazin von $6,0-6,8 \cdot 10^{-6}$ Mol/lit zur Anwendung ($RX = CH_3COCl$). Die $SbCl_5$ -Konzentrationen wurden im Bereich von $1,95 \cdot 10^{-3}-5,5 \cdot 10^{-6}$ Mol/lit variiert, ebenso die CH_3COCl -Konzentrationen im Bereich von $3,5 \cdot 10^{-3}-3,5 \cdot 10^{-5}$ Mol/lit. Jede der verschiedenen $SbCl_5$ -Konzentrationen wurde nacheinander mit mehreren CH_3COCl -Konzentrationen kombiniert. Auf diese Weise konnten diejenigen Konzentrationsbereiche ermittelt werden, in denen

- 1) der reine Ionenkomplex
- 2) der reine Dipolkomplex
- 3) beide Komplextypen nebeneinander existent sind.

In der 1. Meßserie betrug die Phenylheptatrienalazinkonzentration $6,6 \cdot 10^{-6}$ Mol/lit, die $SbCl_5$ -Konzentration $1,95 \cdot 10^{-3}$ Mol/lit

Folgende CH_3COCl -Konzentrationen wurden nacheinander verwendet:

1) $3,50 \cdot 10^{-1}$ Mol/lit.	8) $1,70 \cdot 10^{-2}$ Mol/lit
2) $1,80 \cdot 10^{-1}$ "	9) $3,50 \cdot 10^{-3}$ "
3) $1,20 \cdot 10^{-1}$ "	10) $1,70 \cdot 10^{-3}$ "
4) $8,80 \cdot 10^{-2}$ "	11) $8,70 \cdot 10^{-4}$ "
5) $7,00 \cdot 10^{-2}$ "	12) $5,00 \cdot 10^{-4}$ "
6) $4,60 \cdot 10^{-2}$ "	13) $3,50 \cdot 10^{-4}$ "
7) $3,50 \cdot 10^{-2}$ "	14) $3,50 \cdot 10^{-5}$ "

In der Abb. 66, linkes Bild A treten bei einer CH_3COCl -Konzentration von $3,5 \cdot 10^{-1}$ Mol/lit zwei hohe schmale Komplexbanden bei 520 m μ und 620 m μ mit Extinktionskoeffizienten von 142000 und 180000 auf. (Der ϵ -Wert des semipolaren $SbCl_5$ -Komplexes liegt bei ca. 100000). Die beiden Komplexbanden ordnen wir dem Ionenkomplex zu. Mit kleiner werdender CH_3COCl -Konzentration sinken auch die Extinktionskoeffizienten,

die Banden werden breiter, die Oszillatorenstärken verändern sich jedoch nur geringfügig. (Siehe Abb. 66 B,C und Abb. 67 A,B,C). Die Summe der Oszillatorenstärken beider Komplexbanden beträgt 1,62-1,96. Das bedeutet, daß die Anzahl der Resonatoren, die am Ionenkomplexzustand des Moleküls beteiligt ist, um einen kleinen Betrag geringer sein wird als die Anzahl der Resonatoren des Dipolkomplexes.

Aus der Abb. 67 A,B,C ist ersichtlich, daß bei einer CH_3COCl -Konzentration von $7,00 \cdot 10^{-2}$ Mol/lit eine hypsochrome Verschiebung um 20 $\text{m}\mu$ von 520 $\text{m}\mu$ auf 500 $\text{m}\mu$ und um 5 $\text{m}\mu$ von 620 $\text{m}\mu$ auf 615 $\text{m}\mu$ erfolgt.

In tabellarischer Form seien die wichtigsten Daten der Abb. 66 und 67 aufgeführt.

Tabelle 35.

Extinktionskoeffizienten ϵ und Oszillatorenstärken f der Komplexbanden des Ionenkomplexes.

(Phenylheptatrienalazin) = $6,60 \cdot 10^{-6}$ Mol/lit
 $(\text{SbCl}_5) = 1,95 \cdot 10^{-3}$ Mol/lit

$(\text{RX}) \cdot 10^2$ in Mol/lit.	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ für 520 $\text{m}\mu$ (500 $\text{m}\mu$)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ für 620 $\text{m}\mu$ (615 $\text{m}\mu$)	f für 520 $\text{m}\mu$ (500 $\text{m}\mu$)	f für 620 $\text{m}\mu$ (615 $\text{m}\mu$)	f_{520} + f_{620}	$\frac{f_{520}}{f_{620}}$
35,0	142,0	180,0	0,90	0,84	1,74	1,07
18,0	126,0	156,0	0,75	0,87	1,62	0,86
12,0	106,0	140,0	0,82	0,95	1,77	0,86
8,8	90,0	137,0	0,82	0,95	1,77	0,86
7,0	90,0	135,0	0,88	1,08	1,96	0,82
4,6	84,0	128,0	0,80	1,08	1,88	0,74

Das Auftreten der beiden Komplexbanden mit den Absorptionsmaxima bei 520 $\text{m}\mu$ und 620 $\text{m}\mu$ deutet auf einen Komplexzustand hin, der einer Anlagerung von 2 Acetylkationen an das Phenylheptatrienalazinmolekül entspricht. Gemäß der Bruttogleichung

Beteiligung sämtlicher π -Elektronen des Donatormoleküls an den Resonanzketten beider Komplexzustände geschlossen werden kann. Es scheint so, als ob insgesamt 1 - 2 Elektronenpaare weniger in das Resonanzsystem des Donatormoleküls einbezogen wären. Dieser Befund ließe sich in Einklang bringen mit der Anlagerung eines zweiten $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ -Kations an das C-Atom 6 (Formel I) oder an das Para-C-Atom des Phenylkernes (Formel II).

2) Die 620 m μ -Bande dürfte der Addition des Acetylkations an der Azingruppe, die 520 m μ -Bande einem Angriff eines zweiten Acetylkations am C-Atom 6 oder am Para-C-Atom des Phenylkernes entsprechen. Der N-Komplex besitzt nämlich eine längere Resonanzkette als der durch Aufrichtung einer C=C-Doppelbindung gebildete Komplex.

3) Die Anlagerung eines $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ -Kations an ein N-Atom der Azingruppe müßte einen im Vergleich zum SbCl_5 -Dipolkomplex stärkeren Bindungsausgleich innerhalb des Phenylpolyenalazinhalbmoleküls zur Folge haben, da auch die polarisierenden Einflüsse, die auf das Donatormolekül wirken, bei dieser Reaktion sehr viel größer sind. Nach erfolgter Addition eines $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ -Kations befindet sich das Donatormolekül im kationoiden Zustand. Es bildet sich eine volle positive Ladung aus, infolgedessen wird die Unsymmetrie der Ladungsresonanz geringer und somit die Bindungsangleichung stärker als in einem (DA)-Komplex sein. Eine weitere Ursache für eine vollkommenere Bindungsnivellierung ist die Induzierung von größeren Dipolmomenten in den Phenylheptatrienalazinmolekülen durch die in hoher Konzentration in der Lösung sich befindlichen CH_3COCl -Moleküle (Feld-effekt). Mit großer Wahrscheinlichkeit bilden sich - wie einleitend schon erwähnt wurde - $\text{CH}_3\text{COCl} \rightarrow \text{SbCl}_5$ -Komplexmoleküle, die noch ein wesentlich höheres Dipolmoment besitzen als die CH_3COCl -Moleküle.

Eine stärkere Bindungsangleichung innerhalb des Phenylheptatrienalazinmoleküls wird sich auch in einer weiteren bathochromen Verschiebung der Komplexabsorptionsbande ausdrücken. Die 620-m μ -Bande, die wir dem soeben diskutierten Ionenkomplex

zuordnen, ist um 100 μ gegenüber dem semipolaren Dipolkomplex (1:1-Komplex mit SbCl_5) längerwellig verschoben. Eine erfolgende bathochrome Verschiebung in dieser Größenordnung steht durchaus im Einklang mit den in der Reihe der Phenylpolyenaldehyde gewonnenen experimentellen Ergebnissen. (49)(51). So absorbiert z.B. der Phenylundekapentaenal- SbCl_5 -Komplex bei 580 μ , die zusätzliche Verwendung von CH_3COCl führt zur Bildung eines Komplexes, der bei 680 μ absorbiert.

4) Die Aufrichtung einer C=C-Doppelbindung und die Umwandlung der π -Bindung in eine kovalente Bindung mit dem CH_3CO^+ -Kation wird durch die elektrostatische Polarisierung sehr begünstigt. Die Basizität solcher C-Atome, welche das π -Elektronenpaar zu sich herüberzuziehen vermögen, wird somit größer und kann jetzt konkurrieren mit der noch vorhandenen Restbasizität der Azingruppe. Wir nehmen an, daß die 520 μ -Bande einer Komplexbildung an einer C=C-Doppelbindung entspricht. Vergleichen wir die Wellenlängen der Diphenylpolyenkomplexe mit der Bandenlage dieses Komplexes, dann ergäbe sich eine Addition des CH_3CO^+ -Kations entweder am C-Atom 6 (vom Phenylkern aus gerechnet) (Formel I) oder am Para-C-Atom des Phenylkernes (Formel II). Auch die Oszillatorenstärke von 0,80 - 0,90 für die 520 μ -Bande würde, wenn wir die Phenylpolyenaldehydkomplexe dem Vergleich zu Grunde legen, mit dieser Annahme gut übereinstimmen. Welches der beiden C-Atome die Bindung mit dem CH_3CO^+ -Kation eingeht, kann UV-spektroskopisch nicht entschieden werden, da die Resonanzketten dieser beiden Komplexzustände nahezu die gleiche Anzahl von π -Elektronenpaaren enthalten. Fände eine Addition am Para-C-Atom statt, so würde die C=N-Doppelbindung kaum oder nur mit Einschränkung an einer Resonanz der Kette teilnehmen (Ausbildung eines Elektronensextetts am N-Atom!).

In der Abb. 68 sind weitere Spektren der Meßserie 1 enthalten, die zur Veranschaulichung ihrer Veränderung in Abhängigkeit von der CH_3COCl -Konzentration dienen. Wird diese weiter verringert, so erhalten wir breitere Absorptionsbanden mit kleineren Extinktionskoeffizienten. Die Kurven 1 und 2, die bei

$(\text{CH}_3\text{COCl}) = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/lit.}$ und $(\text{CH}_3\text{COCl}) = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/lit}$ erhalten werden, zeigen eine hypsochrome Verschiebung beider Banden nach 610 m μ und 490 m μ bzw. 480 m μ , die Extinktionskoeffizienten haben nur noch eine GröÙe von 112000 (610 m μ) und von 73000 (490 m μ) in Kurve 2. Bei der vergleichenden Betrachtung der beiden Banden und der Banden der Abb. 65, 66, 67 wird eine Anomalie in der GröÙe der Oszillatorenstärken augenscheinlich. Für die Bande 610 m μ wächst die Oszillatorenstärke auf 1,54 an, dies drückt sich auch darin aus, daß im langwelligen Gebiet bis zu 760 m μ die Absorption noch stark ist. Die Summe der Oszillatorenstärken beträgt nun für Kurve 1 2,44 und für Kurve 2 2,33. Die Umwandlung einer schmalen hohen Bande in eine niedrigere, breitere Bande bei geringerer Polarisierung bzw. auch kleiner werdender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels kann als normales, immer wieder zu beobachtendes optisches Verhalten des Moleküls angesehen werden, wenn hierbei die Oszillatorenstärke praktisch konstant bleibt. Im Falle der Kurven 1 und 2 erfolgt für die Bande 610 m μ ein Anstieg der Oszillatorenstärken von 1,00 auf 1,54. Der Zahlenwert von 2,32 für die Summe der Oszillatorenstärken bei der Komplexbanden ist genauso hoch wie der f-Wert für das reine Phenylheptatrienalazin. Demzufolge müÙten in diesem Konzentrationsbereich Komplexzustände existieren, die eine effektiv größere Anzahl von π -Elektronen in ihrer Resonanzkette enthalten.

Aus der Kurve 3 des linken Bildes A der Abb. 68 entnehmen wir, daß bei einer Konzentration von $(\text{CH}_3\text{COCl}) = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/lit}$ bereits ein hoher Prozentsatz des SbCl_5 -Dipolkomplexes vorhanden ist. In der Kurve 4 bei einer Konzentration von $(\text{CH}_3\text{COCl}) = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/lit}$ liegt der reine SbCl_5 -Dipolkomplex vor.

Das Bild B der Abb. 68 zeigt die Darstellung einer Kurvenschar der CH_3COCl -Konzentrationen von $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/lit}$ - $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/lit}$. Der Übergang vom Ionenkomplex zum zwitterionischen SbCl_5 -Komplex (Kurve 5) ist hier klar ersichtlich.

In der zweiten Meßserie (Abb. 69, Bild A) beträgt die Phenylheptatrienalazinkonzentration $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/lit.}$, die SbCl_5 -

Konzentration wurde auf $3,1 \cdot 10^{-4}$ Mol/lit. verringert, die CH_3COCl -Konzentrationen sind:

- 1) $1,4 \cdot 10^{-1}$ Mol/lit
- 2) $1,4 \cdot 10^{-2}$ "
- 3) $1,4 \cdot 10^{-3}$ "

Aus dem Vergleich der Abbildungen 68 A,B und 69 A ist unschwer zu erkennen, daß bei der niedrigeren SbCl_5 -Konzentration von $3,1 \cdot 10^{-4}$ Mol/lit. höhere Acetylchloridkonzentrationen anzuwenden sind, um den SbCl_5 -Dipolkomplex in den Ionenkomplex überführen zu können. Wird die CH_3COCl -Konzentration auf $1,4 \cdot 10^{-3}$ Mol/lit. reduziert, so bildet sich bereits der SbCl_5 -Dipolkomplex zurück. In der ersten Meßserie (SbCl_5 -Konz. = $1,95 \cdot 10^{-3}$ Mol/lit.) sind bei dieser CH_3COCl -Konzentration noch beide Komplexarten nebeneinander existent, der Ionenkomplex ist zu ca. 65% vorhanden. Der Extinktionskoeffizient der 615 m μ -Bande (Abb. 69 A) beträgt bei einer CH_3COCl -Konzentration von $1,4 \cdot 10^{-1}$ Mol/lit. nur noch 114000, der Extinktionskoeffizient der 500 m μ -Bande hat eine Höhe von 73000. Die Anwendung einer CH_3COCl -Konzentration von $1,4 \cdot 10^{-2}$ Mol/lit. (Kurve 2) führt zu einem Gemisch beider Komplextypen, es tritt wieder eine starke Verbreiterung der 615 m μ -Bande ein.

Die Meßserie 3 (Abb. 69 B) enthält eine Phenylheptatrienalazinkonzentration von $6,2 \cdot 10^{-6}$ Mol/lit., eine SbCl_5 -Konzentration von $1,9 \cdot 10^{-4}$ Mol/lit. und folgende CH_3COCl -Konz.:

- | | |
|------------------------------|---------------------------------|
| 1) $1,4 \cdot 10^0$ Mol/lit. | 4) $1,4 \cdot 10^{-3}$ Mol/lit. |
| 2) $1,4 \cdot 10^{-1}$ " | 5) $1,4 \cdot 10^{-4}$ " |
| 3) $1,4 \cdot 10^{-2}$ | |

Auch auf diesem Bild ist in den Kurven 1 und 2 der Ionenkomplex dargestellt. Die CH_3COCl -Konzentration von $1,4 \cdot 10^0$ Mol/lit. führt zur Ausbildung einer 620 m μ -Bande, die einen Extinktionskoeffizienten von nur 117000 besitzt. Im Bereich der CH_3COCl -Konzentrationen von $1,3 \cdot 10^{-1}$ - $1,4 \cdot 10^{-3}$ Mol/lit. bildet sich der semipolare Dipolkomplex, der bei $(\text{CH}_3\text{COCl}) = 1,4 \cdot 10^{-3}$ Mol/lit. praktisch alleine vorliegt. Ein Vergleich mit der Meßserie 1 (Abb. 68 A,B) zeigt, daß bei Anwendung einer konstanten

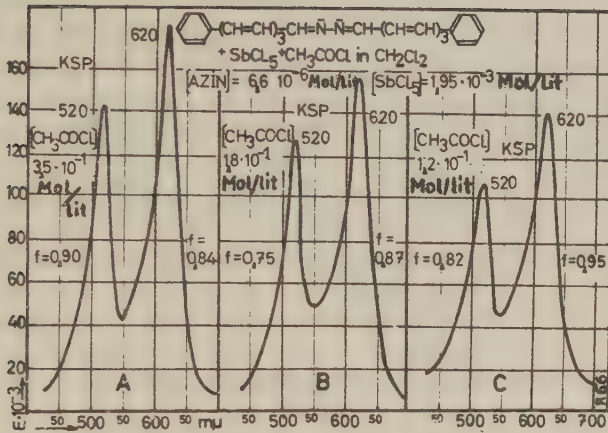


Abb. 66: Komplexbildungsreaktion des Phenylheptatrienalazins mit $SbCl_5 + CH_3COCl$: Komplexbanden des reinen Ionenkomplexes.

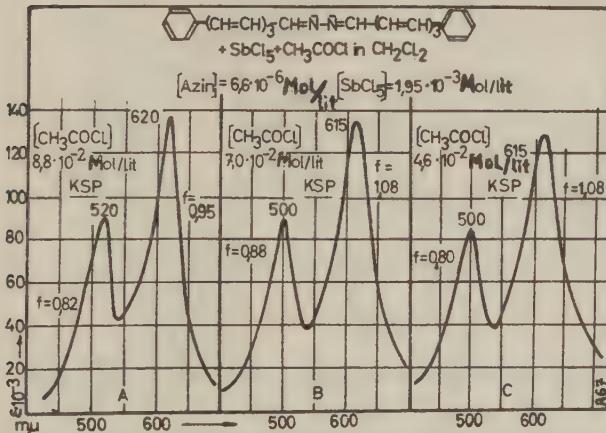


Abb. 67.: Komplexbildungsreaktion des Phenylheptatrienalazins mit $SbCl_5 + CH_3COCl$: Komplexbanden des reinen Ionenkomplexes.

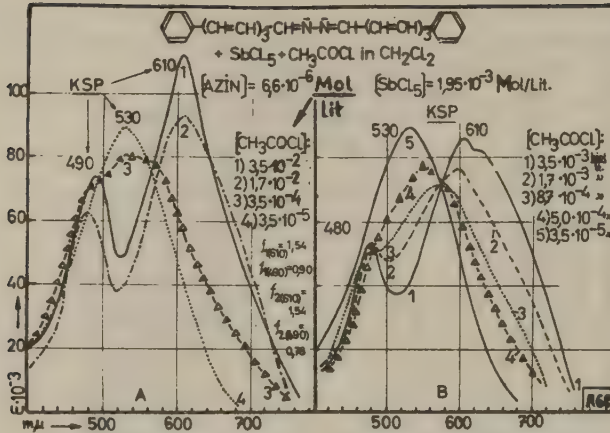


Abb. 68: Komplexbildungsreaktion des Phenylheptatrienalazins mit $\text{SbCl}_5 + \text{CH}_3\text{COCl}$: Übergang vom Ionenkomplex in den Dipolkomplex.

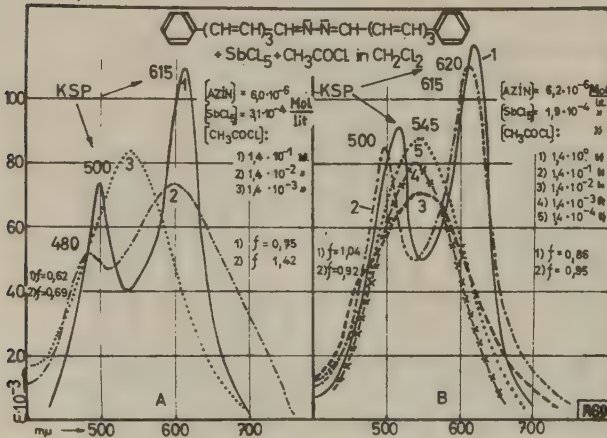


Abb. 69: Komplexbildungsreaktion des Phenylheptatrienalazins mit $\text{SbCl}_5 + \text{CH}_3\text{COCl}$: Übergang vom Ionenkomplex in den Dipolkomplex.

SbCl_5 -Konzentration von $1,95 \cdot 10^{-3}$ Mol/lit die CH_3COCl -Konzentration auf mindestens $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/lit herabzusetzen ist, um in das Existenzgebiet des reinen Dipolkomplexes zu kommen. Beträgt dagegen die konstante SbCl_5 -Konzentration $3,1 \cdot 10^{-4}$ Mol/lit, so liegt der reine Dipolkomplex schon bei einer CH_3COCl -Konzentration von $1,4 \cdot 10^{-3}$ Mol/lit vor.

In der Abb. 70, Bild A finden wir die Spektrenkurven der Meßserie 4. Nachstehende Konzentrationen wurden verwendet:

(Phenylheptatrienalazin)	=	$6,4 \cdot 10^{-6}$ Mol/lit
(SbCl_5)	=	$3,1 \cdot 10^{-5}$ "
(CH_3COCl)	=	$1,4 \cdot 10^0$ "
	=	$1,4 \cdot 10^{-1}$ "
	=	$1,4 \cdot 10^{-2}$ "

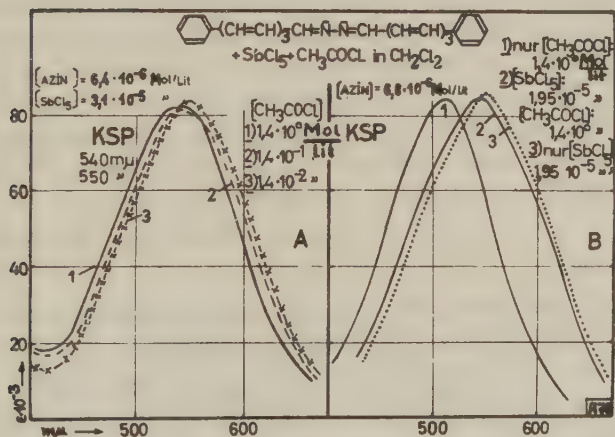


Abb. 70: Komplexbildungsreaktion des Phenylheptatrienalazins mit $\text{SbCl}_5 + \text{CH}_3\text{COCl}$:
Komplexbanden des reinen SbCl_5 -Dipolkomplexes

Die Kurven 1,2,3 unterscheiden sich in ihrer Bandenlage nicht von der Bande des reinen SbCl_5 -Dipolkomplexes (Abb. 70 A,B).

Beträgt also die SbCl_5 -Konzentration nur noch $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/lit.}$, so ist auch bei Anwendung der sehr hohen CH_3COCl -Konzentration von $1,4 \cdot 10^0 \text{ Mol/lit.}$ eine Umwandlung des semipolaren SbCl_5 -Komplexes in den Ionenkomplex nicht mehr möglich.

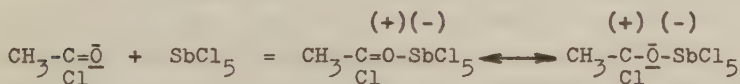
Die Kurven 2 und 3 der Meßserie 5 in der Abb. 70, Bild B, dienen zur Veranschaulichung der Identität der Komplexbanden, die wir erhalten haben durch Einwirkung von SbCl_5 in einer Konzentration von $1,95 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/lit}$ mit und ohne zusätzliche Verwendung von CH_3COCl auf das Phenylheptatrienalazin. Die Kurve 2 ist das Ergebnis einer Messung, bei der $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{SbCl}_5$ verwendet wurde, die Kurve 3 entspricht einer Messung, für die SbCl_5 alleine als Acceptor fungierte. Die Lage und die Gestalt der beiden Banden unterscheiden sich kaum voneinander. Das hypsochrom verschobene Spektrum (Kurve 1, Bild B) stellt einen reinen CH_3COCl -Dipolkomplex mit Phenylheptatrienalazin dar, hier wurde also kein SbCl_5 verwendet. Der semipolare CH_3COCl -Phenylheptatrienalazin-Komplex kann sich - wie aus den Kurven 1 und 2 hervorgeht - nur bei Abwesenheit von SbCl_5 bilden, bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Agentien ist die Bildung des SbCl_5 -Dipolkomplexes bevorzugt. Ionenkomplexe des Phenylheptatrienalazins können also nur entstehen im Zusammenwirken von SbCl_5 und CH_3COCl unter der Voraussetzung, daß die Konzentrationen des Acceptors und des "Kokatalysators" genügend hoch sind.

Aufgrund der gewonnenen Ergebnisse aus der Vermessung der Komplexbildungsreaktion des Phenylheptatrienalazins mit $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{SbCl}_5$ sollen nun die Bedingungen und die Ursache für die Art des Ablaufes dieser Reaktion etwas näher diskutiert werden.

Aus den Versuchen ist zu ersehen, daß die (DA)-Konzentration für sämtliche Messungen einen konstanten Wert einnimmt, er ist so hoch wie die vorgegebene Phenylheptatrienalazinkonzentration ($6,0 - 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/lit}$), da der Donator bei den verwendeten SbCl_5 -Konzentrationen ($1,95 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/lit} - 1,95 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/lit}$) vollständig in den semipolaren Komplex DA übergeführt wird. Der Ionenkomplex müßte also auch realisierbar sein bei einer SbCl_5 -Konzentration von $1,95 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/lit.}$, da ja bei

dieser Konzentration eine vollständige Umwandlung des Donators in den DA-Komplex erfolgt und somit auch konzentrationsmäßig die Voraussetzung für den Ablauf der Sekundärreaktion gegeben ist. Dennoch bildet sich der Ionenkomplex nicht, auch wenn die außergewöhnlich hohe RX-Konzentration von $3,5 \cdot 10^0$ Mol/lit angewendet wird. Die Umwandlung in diesen Komplex vollzieht sich erst ab einer SbCl_5 -Konzentration von ca. $1,95 \cdot 10^{-4}$ Mol/lit, das ist die ca. 30-fache Konzentration von DA. Dieses scheinbar anomale, von den Phenylpolyenaldehyden abweichende Verhalten könnte auf folgende Ursache zurückzuführen sein:

Um die Reaktion des semipolaren Dipolkomplexes mit CH_3COCl wegen der im Vergleich zur O-SbCl_5 -Bindung (in den Phenylpolyenaldehyden) stärkeren N-SbCl_5 -Bindung herbeiführen zu können, muß das CH_3COCl in einen besonders reaktionsfähigen, aktiven Zustand gebracht werden, d.h. das C-Atom der Carbonylgruppe des CH_3COCl muß nach PESTEMER (169) stark positiviert werden. Wir nehmen an, daß eine solche Positivierung nur stattfinden kann, wenn das SbCl_5 in der Lösung eine genügend hohe Konzentration besitzt, um mit dem CH_3COCl einen Dipolkomplex bilden zu können:



Bei einer SbCl_5 -Konzentration von $1,9 \cdot 10^{-4}$ Mol/lit ist die Konzentration der $\text{CH}_3\text{COCl} \rightarrow \text{SbCl}_5$ -Komplexmoleküle anscheinend so hoch, daß die Umwandlung des DA-Komplexes in den $(\text{DR})^+(\text{AX})^-$ -Komplex realisierbar wird. Es wäre nun durchaus möglich, daß der $\text{CH}_3\text{COCl} \rightarrow \text{SbCl}_5$ -Komplex das Agens darstellt, welches sich mit dem DA-Komplex zu dem Ionenkomplex umsetzt. Andererseits werden aber auch die in den übrigen CH_3COCl -Molekülen bereits vorhandenen Dipolmomente vergrößert infolge der Wirkung des Feldeffektes, den die Bildung der $\text{CH}_3\text{COCl-SbCl}_5$ -Moleküle hervorruft. Eventuell würde der Grad der Polarisierung dieser CH_3COCl -Moleküle schon genügen, um eine Reaktion mit den DA-Komplexmolekülen eingehen zu können. Das Vorhandensein einer

ganz bestimmten Konzentration von $\text{CH}_3\text{COCl-SbCl}_5$ -Komplexmolekülen oder CH_3COCl -Molekülen, deren Carbonyl-C-Atom stark positiviert ist, stellt die wesentliche Voraussetzung für die Lockerung der SbCl_5 -N-Bindung, für die Aufrichtung einer C=C-Doppelbindung und die somit erfolgende Umsetzungsreaktion des DA-Komplexes in den Ionenkomplex dar.

Die Bildung des Ionenkomplexes aus dem DA-Komplex erfolgt im Falle der Phenylpolyenaldehyde wegen der schwächeren O- SbCl_5 -Bindung wesentlich leichter. Die Konzentration der aus dem CH_3COCl und dem SbCl_5 entstehenden Komplexmoleküle darf hier geringer sein. Deshalb tritt hier die Reaktion schon in einem Konzentrationsbereich ein, in welchem sich der DA-Komplex mit dem reinen Donator im Gleichgewicht befindet.

Die Art und die Bedingungen des Reaktionsablaufes im Falle der Einwirkung des $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{SbCl}_5$ auf das Phenylheptatrienalazin deuten auf das Vorliegen eines Reaktionsmechanismus im Sinne von KRAUSS und KONSTANTOUROS (51) hin. Das SbCl_5 reagiert ja stets zuerst mit dem starken Donator Phenylheptatrienalazin. Erst bei höherer SbCl_5 -Konzentration ($1,9 \cdot 10^{-4}$ Mol/lit.) wird - wie das Experiment es zeigt - das wesentlich schwächer basische CH_3COCl zu einer Adduktbildung mit dem SbCl_5 herangezogen; diese dürfte aber eine wesentliche Voraussetzung für die Bildung des Ionenkomplexes sein. Infolgedessen muß die Sekundärreaktion auf einer Umwandlung des bereits vorhandenen DA-Komplexes in einen Ionenkomplex beruhen.

Die in diesem Kapitel behandelte Frage könnte vielleicht auch im Hinblick auf die Problematik der Kokatalyse von gewissem Interesse sein. Es zeigte sich, daß für die Reaktivität der Komplexe des Kokatalysators mit einem Metallhalogenid der ausgeprägte polare Charakter verantwortlich ist (im Falle der Säurechlorid-Metallhalogenid-Komplexe: Positivierung des C-Atoms der Carbonylgruppe). Dies wird auch von anderen Autoren bestätigt (169)(144).

V)

ZUSAMMENFASSUNG

1) Es wurden die Reinspektren der vinylogenen Diphenylpolyene, Phenylpolyenalazine und Furylpolyenalazine in CH_2Cl_2 vermessen. Die theoretische Deutung und Zuordnung der langwelligen Hauptbanden, die einem Elektronensprung vom obersten besetzten Term des Grundzustandes in den ersten angeregten Term, $N/2 \rightarrow N/2 + 1$, entsprechen, erfolgte auf der Grundlage der H.KUHN'schen Elektronengasttheorie.

Die Hauptbanden der Diphenylpolyene bestehen aus 3 scharfen Teilbanden, deren Vorhandensein man auf die Koplanarität und Starrheit der Moleküle dieser Verbindungsklasse zurückführt. Die Phenylpolyenalazine und die Furylpolyenalazine besitzen nur eine schwach angedeutete Feinstruktur. Als mögliche Ursache für deren Auslöschung wären

- a) Solvatationseffekte
- b) das Auftreten von leicht anregbaren Torsionsschwingungen welche die 2 Molekülhälften um die N-N-Einfachbindung gegeneinander auszuführen vermögen

in Erwägung zu ziehen.

Die Absorptionsmaxima der reinen Phenylpolyenalazine liegen gegenüber denen der iso- π -elektronischen Diphenylpolyene um 28 - 35 m μ hypsochrom verschoben, da im Bereich der beiden N-Atome auf die π -Elektronen des Elektronengases eine stärkere COULOMB-Kraft ausgeübt wird. Die Konjugation ist deshalb in der Mitte des Moleküls geschwächt. Die Terme des Grundzustandes sind hier im Vergleich zu den Diphenylpolyenen etwas stärker stabilisiert, infolgedessen ist die Differenz zwischen dem obersten besetzten Term des Grundzustandes und dem ersten Term des angeregten Zustandes größer.

Die Furylpolyenalazine unterscheiden sich in der Lage ihrer Bandenmaxima von den Diphenylpolyenen praktisch nicht, gegenüber den Phenylpolyenalazinen sind sie also bathochrom verschoben.

Hier macht sich der Einfluß der beiden Furylkerne auf die Resonanzkette bemerkbar. Diese besitzen im Vergleich zu den Phenylringen schon Diencharakter, der aromatische Charakter ist dagegen geschwächt. Die Potentialmulden im Bereich der Furylringe sind nicht so tief wie im Bereich der Phenylringe, daher nehmen die π -Elektronen der Furylringe in stärkerem Maße an der Resonanz der Kette teil.

Die Oszillatorenstärken der Reinbanden sind für alle 3 Verbindungsklassen gleich groß. Da die Oszillatorenstärke f eine nahezu lineare Funktion der Anzahl der effektiv an der Resonanz der Kette teilnehmenden π -Elektronen ist, darf angenommen werden, daß die Art der Verteilung der π -Elektronen entlang der Polyenkette für alle 3 Verbindungsklassen ungefähr dieselbe ist.

Die Störenergien V_0 der reinen Diphenylpolyene, Phenylpolyenalazine und Furylpolyenalazine besitzen Werte, die größer sind als 2 eV. Das Benzalazin hat beispielsweise eine Störenergie von 2,85 eV, das Phenylheptatrienalazin eine von 2,30 eV. Die Störenergien der Diphenylpolyene und Furylpolyenalazine sind kleiner. Die Größenordnung dieser Beträge entspricht einem alternierenden Bindungscharakter. Innerhalb der vinylogenen Reihen wird mit Zunahme der Kettenlänge die Störenergie kleiner, da der Bindungsausgleich zwischen Einfach- und Doppelbindungen größer wird. Es besteht folgende Beziehung: Je größer die Störenergien sind, desto kleiner sind die Mesomerie- und die Delokalisationsenergien. Auch die Anregungs- und die Ionisierungsenergien werden mit Zunahme der Kettenlänge kleiner.

2) Es wurde die spektrographische Untersuchung der Diphenylpolyenkomplexe mit $SbCl_5$, des Vitamin A-Komplexions mit $SbCl_5$ und $SbCl_3$, der Phenyl- und der Furylpolyenalazinkomplexe mit $SbCl_5$, $BF_3 \cdot OR_2$ und $SbCl_3$ durchgeführt. Die Komplexe der organischen Polyenverbindungen mit FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren gehören dem Typus der σ -Komplexe an. Im Gegensatz zu den charge-transfer-Komplexen ist hier die Bindung zwischen Donator und Acceptor weitgehend lokalisiert.

Bei Einwirkung von SbCl_5 auf die Diphenylpolyene treten jeweils 2 hohe, schmale Komplexbanden auf, die gegenüber der Reinbande stark bathochrom verschoben sind. Sie werden 2 verschiedenen 1:1-Komplexanlagerungszuständen zugeordnet. Die kürzerwellige Bande entspricht einem Angriff des Acceptors am C-Atom 1 der Polyenkette (Komplex I), die längerwellige einem Angriff am Para-C-Atom des Phenylkernes (Komplex II). Zwischen beiden Komplexen existiert ein ungefähres Verteilungsverhältnis von K I : K II = 40 : 60. Die Komplexbildung mit FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren ist bei den Diphenylpolyenen nur möglich unter Aufrichtung einer C=C-Doppelbindung. Hierbei bildet sich im Donatormolekül eine volle positive Ladung aus, die sich in Form einer Ladungsresonanz über das Molekül verteilt. In den nun stark polarisierten Donatormolekülen ist ein hoher Grad des Bindungsausgleiches erreicht worden, der ihnen einen cyaninartigen Charakter verleiht. Dies drückt sich in einer stark bathochromen Bandenverschiebung aus, so absorbiert beispielsweise das reine Diphenyltetradekaheptaen bei 434 m μ , sein SbCl_5 -Komplex II bei 820 m μ . Die Störenergien, die sich für die Diphenylpolyenkomplexe in einem Bereich von 0,68-0,81 eV bewegen, dürfen als Kriterium für ihren Polarisationsgrad und ihren Bindungscharakter gelten.

Die Einwirkung sowohl von SbCl_5 als auch von SbCl_3 auf Vitamin A-Acetat (330 m μ) führt in einer zweistufigen Reaktion zur Bildung eines Vitamin A-Komplexions, welches bei 615 m μ absorbiert. Die Störenergie des reinen Vitamin A-Acetats beträgt 2,54 eV, die des Komplex-Kations 0,59 eV. Auch hier hat sich der alternierende Bindungscharakter in einen cyaninartigen Bindungscharakter verwandelt.

Die beiden N-Atome in der Mitte der Phenyl- und Furylpolyenalazinmoleküle stellen das basische Zentrum dieser Verbindungsklassen dar. Die Anlagerung eines Acceptors erfolgt an die einsamen Elektronenpaare der N-Atome. Aufgrund der spektrographischen Untersuchungen muß angenommen werden, daß sich das Metallhalogenid bei der Komplexbildung symmetrisch zwischen den beiden N-Atomen der Azingruppe in einer chelatartigen Bindung bzw. in einer Acceptorbrückenbindung anordnet. Bei sehr hohen

Acceptorkonzentrationen scheint es auch zur Ausbildung von 2A:1D-Komplexen an beiden N-Atomen zu kommen. Da die beiden einsamen Elektronenpaare der N-Atome nur wenig in die Resonanz der Kette einbezogen sind, wird durch die Komplexbildung eine im Vergleich zu den Diphenylpolyenen und Phenylpolyenaldehyden wesentlich geringere Polarisierung erzielt. Infolge der Positivierung der N-Atome ist die Potentialmulde in ihrem Bereich etwas tiefer, die Konjugation zwischen den beiden Molekülhälften erfährt eine etwas stärkere Schwächung, der Bindungsausgleich zwischen Einfach- und Doppelbindung innerhalb der Molekülhälften ist dafür aber größer als in den reinen Donatormolekülen. Insgesamt resultiert daraus eine bathochrome Verschiebung der Hauptabsorptionsbande von beispielsweise 415 m μ auf 520 m μ für das Phenylheptatrienalalazin, von 300 m μ auf 350 m μ für das Benzalazin. Es zeigt sich, daß die Furylpolyenalazine in der Bandenlage und in der Bandenverschiebung mit denjenigen Phenylpolyenalazinen übereinstimmen, die in ihrer Resonanzkette 4 π -Elektronen mehr enthalten. Die Störnergien liegen für die SbCl₅-Komplexe der Phenylpolyenalazine zwischen 1,68 und 2,23 eV, für die SbCl₅-Komplexe der Furylpolyenalazine zwischen 1,51 und 1,72. Auch im Komplexzustand besitzen diese beiden Verbindungsklassen alternierenden Bindungscharakter.

3) Die Untersuchung der Bildungsgleichgewichte und die Ermittlung der log K_B^c-Werte für die unter 2) angegebenen Komplexbildungsreaktionen waren von Bedeutung im Hinblick auf die Bestimmung der relativen Acceptoren- und Donatorenstärken und der thermodynamischen Stabilitäten der semipolaren Komplexe. Für die Stärke der Acceptoren ergab sich die Reihenfolge SbCl₅ > BF₃ > SbCl₃. Innerhalb der vinylogenen Reihen werden die log K_B^c-Werte mit Zunahme der Kettenlänge größer, da im Sinne der SCHEIBE'schen H-Ähnlichkeit in derselben Reihenfolge die Ionisierungsenergien für die Donatoren kleiner werden. Bei allen untersuchten Reaktionen handelte es sich um die Bildung von 1:1-Komplexen. Die größte thermodynamische Stabilität besitzen die Furylpolyenalazinkomplexe, es folgen dann die Phenylpolyenalazinkomplexe und die Diphenylpolyenkomplexe.

In der Reihe der Phenylpolyenalazine wurden einige SbCl_5 -Komplexe synthetisiert. Eine Vermessung des Dissoziationsgleichgewichtes in Lösung wurde z.B. mit dem Zimtaldehydazin- SbCl_5 -Komplex durchgeführt. Der $\log K_B^C$ -Wert aus dieser Meßreihe zeigte gute Übereinstimmung mit dem $\log K_B^C$ -Wert, den man durch Einwirkung verschiedener SbCl_5 -Konzentrationen auf eine konstante Zimtaldehydazin-Konzentration ermittelte. Die Bildungsenthalpie für diesen Komplex ist ungefähr ~ 45 Kal/Mol.

4) Es wurde auch über das eigentliche Thema dieser Arbeit hinausgehend die Komplexbildungsreaktion des Phenylheptatrienalazins mit SbCl_5 und dem "Kokatalysator" CH_3COCl untersucht. Es zeigte sich, daß eine Umwandlung des semipolaren DA-Komplexes in einen Ionenkomplex durch Einwirkung von CH_3COCl erst ab einer SbCl_5 -Konzentration von $1,9 \cdot 10^{-4}$ Mol/lit möglich wird, das entspräche der ca. 30-fachen Konzentration der vorgegebenen (D)- bzw. (DA)-Konzentration. Ist die SbCl_5 -Konzentration kleiner, so bildet sich auch bei Anwendung sehr hoher CH_3COCl -Konzentrationen der Ionenkomplex nicht. Daraus kann geschlossen werden, daß das C-Atom der Carbonylgruppe der CH_3COCl -Moleküle durch Komplexbildung mit den SbCl_5 -Molekülen stärker positiviert werden muß, um mit dem thermodynamisch und kinetisch sehr stabilen Phenylheptatrienalazin- SbCl_5 -Komplex reagieren zu können.

Das Spektrum des Ionenkomplexes besteht aus zwei scharfen hohen Banden, deren Absorptionsmaxima bei 520 m μ und 620 m μ liegen. Diese Banden werden einer Anlagerung von 2 Acetyl-Kationen an ein Donatormolekül zugeordnet. Die 620 m μ -Bande entspräche einer Addition an einem N-Atom der Azingruppe, die 520 m μ -Bande einer Addition am C-Atom 6 (vom Phenylkern aus gerechnet) oder am Para-C-Atom des Phenylkernes.

Aufgrund der Versuchsergebnisse darf angenommen werden, daß sich im ersten Reaktionsschritt der zwitterionische Komplex (DA-Komplex) bildet, der sich in einer Sekundärreaktion mit dem polarisierten Säurechlorid in den Ionenkomplex umwandelt. Diese Reaktionsfolge dürfte für alle diejenigen Fälle Gültigkeit besitzen, in denen der organische Donator wesentlich stärker basisch ist

als das Säurechlorid. Da die Reaktionen in Methylenchlorid durchgeführt wurden, welches eine DK von 9 besitzt, ist die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Ionenpaares $(\text{CH}_3\text{CO})^+ (\text{SbCl}_6)^-$ gering. Die UR-Messungen anderer Autoren ergaben den Befund, daß in Lösungsmitteln mit niedriger DK das Addukt $\text{CH}_3\text{C}(\text{Cl})=\text{O} \rightarrow \text{SbCl}_5$ vorliegt.

VI) L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- (1) SEARLES, S. J. Amer. chem.Soc. 78, 4917 (1956)
TAMRES, M.
BLOCK, F.
QUATERMANN, L.A.
- (2) STANFORD, S.C. J. Amer. chem.Soc. 63, 1094 (1941)
GORDY, W.
- (3) LORD, R.C. J. Amer. chem.Soc. 77, 1365 (1955)
NOLAN, B.
STIDHAM, H.D.
- (4) MARVEL, C.S. J. Amer. chem.Soc. 62, 2273 (1940)
DIETZ, F.C.
COPLEY, M.J.
- (5) HUGGINS, C.M. J. chem.Physics 23, 1244 (1955)
PIMENTAL, G.C.
SHOOLERY, J.N.
- (6) KORINEK, G.J. Canad.J.Chem. 35, 1157 (1957)
SCHNEIDER, W.G.
- (7) ANDREWS, L.J. Chem.Reviews 54, 713 (1954)
- (8) MULLIKEN, R.S. J. Amer. chem.Soc. 74, 811 (1952)
J. physic.Chem. 56, 801 (1952)
- (9) MULLIKEN, R.S. J. chem.Physics 23, 398 (1955)
- (10) MULLIKEN, R.S. Rec.Trav.chim. Pays-Bas 75, 845 (1956)
- (11) ORGEL, L.E. J. Amer. chem.Soc. 79, 4839 (1957)
MULLIKEN, R.S.
- (12) BRACKMAN, W. Rec.Trav.chim. Pays-Bas 68, 147 (1949)
- (13) ORGEL, L.E. Quart. Rev. (chem.Soc., London) 8, 422
(1954)
- (14) BRIEGLEB, G. Z.Elektrochemie 59, 184 (1955)
CZEKALLA, J.
- (15) BRIEGLEB, G. Z.physik.Chemie B 19, 255 (1932)
SCHACHOWSKY, Th.
- (16) BRIEGLEB, G. Z.physik.Chemie B 26, 63 (1934)
- (17) BRIEGLEB, G. Z.physik.Chemie B 32, 305 (1936)
KAMBEITZ, J.

- (18) BENESI, B.H.A. J. Amer. chem.Soc. 71, 2703 (1949)
HILDEBRAND, J.H.
- (19) MC CONNELL, H. J. chem.Physics 21, 66 (1953)
HAM, J.S.
PLATT, J.R.
- (20) KORTUM, G. Z.Elektrochemie 57, 73 (1953)
WALZ, H.
- (21) FAIRBROTHER, F. J. chem.Soc.(London) 1948/1051
- (22) BRIEGLEB, G. Z.physik.Chemie B 25, 251 (1932)
KAMBEITZ, J.
- (23) WEISS, J. J. chem.Soc.(London) 1942/245
- (24) LAWREY, D.M.G. J. Amer.chem.Soc.74,6175 (1952)
MC CONNELL, H.
- (25) POWELL, H.M. J. chem.Soc.(London) 1943/153
HUSE, G.
COOKE, P.W.
- (26) LANDAUER, J. J. Amer.chem.Soc.74,1221 (1952)
MC CONNELL, H.
- (27) KAINER, H. Chemische Berichte 88,1921 (1955)
OTTING, W.
- (28) KROSS, R.D. J. Amer.chem.Soc.79,38 (1957)
FASSEL, V.A.
- (29) KILPATRICK, M. J. Amer.chem.Soc.75,577 (1953)
LUBORSKY, F.
- (30) KILPATRICK, M. J. Amer.chem.Soc.80,77 (1958)
HYMAN, H.H.
- (31) MACKOR, E.L. Trans Faraday Soc.54,66,186 (1958)
HOFSTRA, A.
van der WAALS, J.H.
- (32) BROWN, H.C. J.Amer.chem.Soc.74,191,3570 (1952)
PEARSALL, H.W.
BRADY, J.D.
- (33) BROWN, H.C. J.Amer.chem.Soc.75,6268 (1953)
WALLACE, W.J.
- (34) TERENIN, A. Z.Elektrochemie 62, 180 (1958)
FILIMONOW
BYSTROW, D.
JAROSLAVSKY

- (35) SUSZ, B. Arch.des Sci. 157,262 (1952)
HERRSCHMANN, C.
COOKE, I.
CUCKA, I.
- (36) SUSZ, B. C.R.hebd.Seances Acad.Sci.248,2569
(1959)
- (37) SUSZ, B. Helv.chim.acta 40,971-80,722-30 (1957)
WUHRMANN, J.
- (38) WEISS, J. J.chem.Soc.(London) 1942,245
- (39) WEITZ, E. Angew.Chemie 66,658,678 (1954)
KUHN, R.
- (40) KAINER, H. Naturwissenschaften 41,303 (1954)
BIJL, D.
ROSE-INNES, A.C.
- (41) KAINER, H. Chem.Ber.88,1147 (1955)
UEBERLE, A.
- (42) BUCH, H.M. Molec.Physics 1, 196 (1958)
LUPINSKI, J.H.
OOSTERHOFF, L.J.
- (43) KRAUSS, W. Z.El.Ch.58,142 (1954)
GRUND, H.
- (44) KRAUSS, W. Z.El.Ch.58,767 (1954)
GRUND, H.
- (45) KRAUSS, W. Z.El.Ch.59,872 (1955)
GRUND, H.
- (46) KRAUSS, W. Z.anal.Chemie 142,173 (1954)
GRUND, H.
- (47) KRAUSS, W. Z.anal.Chemie 154,333 (1957)
CASPERS, H.
KÄSBAUER, F.
- (48) KÄSBAUER, F. Diplomarbeit München (1956)
Dissertation München (1957)
- (49) CASPERS, H. Diplomarbeit München (1956)
Dissertation München (1958)
- (50) SCHNEIDER, Th. Diplomarbeit München (1957)
Dissertation München (1958)
- (51) KONSTANTOUROS,E. Diplomarbeit München (1958)
Dissertation München (1961)

- (52) NARDI, B. Diplomarbeit München (1959)
- (53) THIERBACH, G. Diplomarbeit München (1961)
- (54) BRIEGLEB, G. Z.Elektrochemie 63,6-12 (1959)
CZEKALLA, J.
- (55) DEWAR, M.J.S. Bull.Soc.chem.France 1957,71.
- (56) MILLER, R.E. J. chem.Soc.London 1959,2375-84
WYNNE-JONES, W.F.
- (57) GANTMACHER, A.R. Ber.Acad.Wiss.UDSSR 106,1031
MEDWEDEW, Ss
- (58) BRACKMAN, D.S. J. chem.Soc.(London)1958,3563-73
PLESCH, PH.
- (59) FORSTER, R. Nature (London)183,1253 (1959)
- (60) KLAGES, F. Liebigs Annal.Chem.594,21-32 (1955)
GRILL, W.D.
- KLAGES, F. A.607,35 (1957)
ZANGE, E.
- KLAGES, F. B.89,987 (1956)
MANDERLA, H.F.
- KLAGES, F. B.85,863 (1952)
MEURESCH, E.
- Mühlbauer Dipl.Arb. 1956
- (61) KORTUM, G. Z.Elektrochemie 59,16 (1955)
VOGEL, W.M.
- (62) BOOTH, H.S. Boron Trifluorid, New York 1949
MARTIN, D.R.
- (63) EISTERT, B. Chemismus und Konstitution, Stuttgart
1948
- (64) GLEN, A.R. J.Amer.chem.Soc.81,4834-38 (1959)
- (65) GROSSMAN, R.F. J.org.Chemistry,22,581-82 (1957)
- (66) EVANS, G.A. J.chem.Soc.(London) 1957,2975-81
LEWIS, J.
- (67) LOMBARD, R. Bull.Soc.Chim.France 5(1957)1369-73
STEPHAN, J.P.
- (68) BROWN, C.H. J.Amer.chem.Soc.80,2291-96 (1958)
JENSEN, R.F. 80,3039-47

- (69) BROWN, C.H. J. Amer. chem. Soc. 81, 3307-33
JENSEN, F.R.
MARINO
- (70) PADHYE, M.R. J. Sci. ind. Res. (New Delhi) Sekt. B.
PATEL 16, 47-51 (1957)
- (71) BROWN, H.C. J. Amer. chem. Soc. 74, 191 (1952)
PEARSALL, H.W.
- BROWN, H.C. J. Amer. chem. Soc. 74, 3570 (1952)
BRADY, J.D.
- BROWN, H.C. J. Amer. chem. Soc. 75, 6268 (1953)
WALLACE, W.J.
- (72) WITTIG, G. Angew. Chemie 70, 65-71 (1958)
- (73) COOK, D. Canad. J. Chem. 37, 48 (1959)
- (74) PFEIFFER, B. Organische Molekülverbindungen,
Verlag F. Enke, Stuttgart 1927, S. 409
- (75) MEERWEIN, H. A. 455, 277 (1927)
- (76) SCHMITT, J. A. 547, 270, 282, (1942)
- (77) KUHN, R. Helv. Chim. acta 1928/109
WINTERSTEIN
- (78) KENT A. 227, 222/1885
TOLLENS
- (79) BLOUT, E. R. J. Amer. chem. Soc. 70 (1948)
FIELDS, M.
- (80) HLADIK Monatshefte 24, 440 (1903)
- (81) HINZ, A. B. 76, 676 (1943)
MEYER, G.
SCHUCKING, G.
- (82) FERGUSON J. Amer. chem. Soc. 66, 1467 (1944)
BRANCH
- (83) KORTÜM, G. Kolorimetrie, Photometrie u. Spektro-
metrie, Springer Verlag, Berlin-Götting-
gen-Heidelberg (1955)
- (84) FLATH, A. Diplomarbeit Universität München 1958
- (85) KUHN, H. J. chem. Physics 16, 840 (1948),
Helv. chim. Acta 31, 1441 (1948)
- (86) BAYLISS, N. S. Quart. Rev. chem. Soc. (London) 6, 319 (1952)

- (87) KUHN, H. Z. Elektrochemie 53, 165 (1949)
 J. chem. Physics 17, 1198 (1949)
 Z. Elektrochemie 55, 220 (1951)
 Helv. chem. Acta 34, 2371 (1951)
 Experientia 9, 41 (1953)
 Z. Elektrochemie 58, 219 (1954)
 Chimia, Zürich 9, 237-49 (1955)
 J. chem. Physics 25, 293 (1956)
 Helv. chim. Acta 42, 363-86 (1959)
 Angew. Chemie 71 (1959)
- (88) ARAKI, G. J. chem. Physics 20, 1661-62 (1952)
 MURAI, T.
- (89) OLSZEWSKY J. chem. Physics 26, 1205-07 (1957)
- (90) PLATT, J. R. J. chem. Physics 17, 484 (1949)
- (91) RUEDENBERG, N. J. chem. Physics 21, 1582 (1953)
 SCHERR, C. W.
- (92) HAM J. chem. Physics 25, 1 (1956)
 RUEDENBERG, K.
- (93) RUEDENBERG, K. J. chem. Physics 22, 1878 (1954)
- (94) BRAUDE J. chem. Soc. (London) 1950, 379
- (95) GRIMSEHL Lehrbuch der Physik, Bd. IV,
 "Struktur der Materie", Leipzig 1959
 13. Auflage, Teubner Verlagsges.
- (96) HARTMANN, H. Theorie der chem. Bindung auf quanten-
 theoretischer Grundlage, Berlin-
 Göttingen-Heidelberg 1954
- (97) FISHER, N. J. Proc. Roy. Soc. (London) A. 154, 703 (1936)
 HAMER, F. M.
- FISHER, N. J. Proc. Roy. Soc. (London) 163, 138 (1937)
 HAMER, F. M.
 BEILENSON, B.
- (98) BROOKER, L. G. S. Rev. mod. Physics 14, 275 (1942)
 BROOKER, L. G. S. Ann. u. Rev. physic. chem. 2, 21 (1951)
 SIMPSON, W. T.
- BROOKER, L. G. S. J. Amer. chem. Soc. 73, 1087 (1951)
 WHITE, F. L.
 SPRAGUE, R. H.

- (99) PLATT, I. R. J. chem. Physics 25, 80 (1956)
- (100) HAUSSER, K. W. Z. techn. Physik 15, 10 (1934)
- (101) SIMPSON, W. J. Amer. chem. Soc. 77, 6164-68 (1955)
- (102) DRENTH
WIEBENGA Acta crystallogr. 8, 755 (1955)
Rev. trav. chim. 73, 218 (1954)
- (103) PAULING, L.
SCHOMAKER, V. J. Amer. chem. Soc. 61, 1769 (1939)
- (104) BRADACS, K.
KAHOVEC, L. Z. physik. chem. B. 48, 63 (1941)
- (105) AUMENNINGEN, A.
BASTIANSEN, O.
TRAETTEBERG, M. Acta chem. Scand. 12, 1221 (1958)
- (106) PENNEY, W. G. Proc. Roy. Soc. (London) A. 158, 306 (1937)
- (107) COULSON, G. A. Proc. Roy. Soc. (London) A. 169, 413, (1939)
J. chem. Physics 7, 1069, (1939)
- (108) LABHART, H. J. chem. Physics 27, 957-65, (1957)
- (109) STAAB Einf. in die theoret. org. Chemie, Verlag
Chemie, Weinheim/Bergstr. (1959)
- (110) WISSEROTH Z. Elektrochemie 61, 986-89 (1957)
- (111) ZECHMEISTER, L. Chem. Reviews 34, 267, (1944)
- (112) HAUSSER, K. W.
KUHN, R.
SMAKULA Z. physik. Chemie B. 29, 384 (1935)
- (113) GRUND, H. Diplomarbeit München (1953)
- (114) LORENTZ, H. A. Enzyklopädie der mathem. Wissenschaften
Bd. V, Art. 14, S. 214
- (115) ONSAGER, L. J. Amer. chem. Soc. 58, 1486 (1936)
- (116) BEALE, R. N.
ROE, E. M. F. J. Amer. chem. Soc. 74, 2304 (1952)
- BEALE, R. N. Nature 178, 37 (1956)
- (117) KUHN, W. Helv. chim. Acta 31, 1780 (1948)
- (118) STOICHEFF, B. P. J. chem. Physics 21, 1410 (1953)
Canad. J. Physics 32, 339 (1954)
- (119) COX, E. G.
CRUICKSHANK, D. W.
SMITH, J. A. S. Proc. Roy. Soc. (London) A. 247, 1 (1958)
Nature 175, 766 (1955)

- | | | |
|-------|--------------------------------------|--|
| (120) | COX, E. G. | Rev. mod. Physics <u>30</u> , 159 (1958) |
| (121) | KUHN, H. | Angew. Chemie <u>69</u> , 239 (1957) |
| (122) | LENNARD
JONES | Proc. Roy. Soc. A. <u>158</u> , 280 (1937) |
| (123) | KUHN, H. | Helv. chim. Acta <u>34</u> , 2371 (1951) |
| (124) | BASU, S. | J. chem. Physics <u>22</u> , 1625 (1954) |
| (125) | FÖRSTER, Th. | Z. physik. Chemie B <u>47</u> , 245 (1940)
Z. Elektrochemie <u>45</u> , 548 (1939)
" " <u>47</u> , 52 (1941) |
| (126) | DEWAR, M. J. S. | J. chem. Soc. (London) 1950, 2329 |
| (127) | KNOTT, E. B. | J. chem. Soc. (London) 1951, 10/24 |
| (128) | FERGUSON, L. N.
BRANCH, G. E. R. | J. Amer. chem. Soc. <u>66</u> , 1467 (1944) |
| (129) | LIPPERT, E. | Z. Naturforschung 10a, 541 (1955)
Z. Elektrochemie <u>61</u> , 962 (1957) |
| (130) | MERKEL, E.
WIEGAND, Chr. | Z. Naturforschung 3b, 93 (1948)
Liebigs Annal. Chem. <u>557</u> , 242 (1947) |
| (131) | LEWIS, G. N.
CALVIN, M. | Chem. Reviews <u>25</u> , 273 (1939) |
| (132) | KORTÜM, G.
DRESEN | Chem. Berichte <u>84</u> , 182 (1951) |
| (133) | MULLIKEN, R. S. | J. Amer. chem. Soc. <u>77</u> , 884 (1955) |
| (134) | PITZER, K. S. | J. Amer. chem. Soc. <u>70</u> , 2140 (1948)
J. chem. Physics <u>23</u> , 1735 (1955) |
| (135) | HÜCKEL, E. | Z. Elektrochemie <u>61</u> , 866 (1957) |
| (136) | SKLAR, A. L. | J. chem. Physics <u>5</u> , 669 (1937) |
| (137) | MULLIKEN, R. S. | J. chem. Physics <u>7</u> , 14, 20, 21 (1939) |
| (138) | SCHEIBE, G.
BRÜCK, D.
DÖRR, F. | B. <u>85</u> , 867 (1952) |
| (139) | BAYLISS, N. S.
McRAE, E. G. | J. Amer. chem. Soc. <u>74</u> , 5803 (1959) |
| (140) | DIMROTH, K. | Angew. Chemie 60, 70 (1948)
Marburger Sitzungsberichte 76, Heft 3
S. 1 (1953) |

- (141) LONGUET-HIGGINS, C. J. chem. Physics 27, 192 (1957)
POPLE, J. A.
- (142) HÜNIG, S. Liebigs Annal. Chem. 592, 161 (1955)
ROSENTHAL, O.
- (143) BAX, C. M. J. chem. Soc. (London) 1958
KATRITZKY, A. R.
SUTTON, L. E.
- (144) LEPRINCE, P. C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 243, 2071-73
JUNGERS, J. Ch. 17. B. 1956
- (145) OSSIPOW, D. A. J. allg. Chemie 27, (89) 1428-33 Univ.
SSAMOFALOWA, G. S. Rostow
GLUSCHKO, J. I.
- (146) GRUND, H. Diplomarbeit Universität München 1954
- (147) ISLER, O. Chim. acta XXXII (1949) 490
- (148) VOGEL-KNOBLOCH Chemie und Technik der Vitamine
Verlag Enke
- (149) GSTIRNER, F. Chemisch-phys. Vitaminbestimmungsmethoden, Stuttgart 1950
- (150) KRAUSS, W. Z. Analyt. Chemie 154, (5) 333 (1957)
KÄSBAUER, F.
CASPERS, H.
- (151) ARPAD KISS Ung. Acad. Wiss. Ber. Abt. chem. Wissen
7, 367.77 (1956)
10, 221-34 (1958)
Tagungsbericht der Chem. Ges. der DDR
Hauptjahrestag 1954, 45-53, 1955
- (152) van DORMAEL Ind. chim. belge 24, 463-74 (1959)
- (153) BOHLMANN, F. Chem. Ber. 89, 2191-97 (1956)
- (154) MULLIKEN, R. S. J. chem. Physics 2, 782 (1934)
- (155) WALSH, A. D. Disc. Faraday 2, 18 (1947)
- (156) MOFFITT, W. Proc. Roy. Soc. (London) A. 202, 534, 548
(1950)
- (157) BRITTON, H. T. S. J. chem. Soc. (London) 1935, 796
WILLIAMS, W. G.
- (158) PAHL, E. Dissertation 1961 Universität München
- (159) POLANSKY, O. Monatshefte für Chemie 88, 4, (1957)

- (160) SCHEIBE, G. Z. Elektrochemie 64, Heft 5, S. 720-26
FRIEDRICH, H. J. (1960)
- (161) STROHMEIER, W. Z. Elektrochemie 62, 188 (1958)
NÜTZEL, K. Z. Elektrochemie 59, 538 (1955)
- (162) WASSERMANN Trans. Faraday Soc. 53, 1029-1030 (1957)
- (163) THOMAS, J. F. J. Am. Chem. Soc. 75, 4793 (1953)
BRANCH
- (164) GOLD, V. J. chem. Soc. (London) 2173, 2181 (1952)
TYE, F.
- (165) EISTERT, B. B. 87, 1513 (1954)
MERKEL, E.
REISS, W.
- (166) HAMMET, L. P. J. Am. Chem. Soc. 56, 827 (1934)
57, 2109 (1935)
Phys. org. Chemistry, New York 268 (1949)
- (167) COTTER J. chem. Soc. (London) 2988-94 (1959)
EVANS
- (168) SINGH JASWANT J. chem. Soc. (London) 845-47 (1959)
RAM CHAND PAUL
SARJÖT SINGH SANDHU
- (169) PESTEMER, M. Angew. Chemie S. 612-618 (1960)
LAUERER, D.
- (170) RADWITZ Dissertation, TH Braunschweig
- (171) KOSOWER, E. J. Am. Chem. Soc. 80, 3253-60 (1958)
- (172) ARAKI, Gentaro J. chem. Physics 24, 1269-70 (1956)
- (173) MC RAE, E. G. Spektrochim. Acta London 12, 192-210
- (174) STEPANOW J. physikal. Chemie 30, 34-39 (1956)
Moskau
- (175) RAMSAY, D. A. J. Am. Chem. Soc. 74, 72 (1952)
- (176) SCHEIBE, G. Angew. Chemie 73, 11, 383-388 (1961)
FRIEDRICH, H. J.
HOHLNEICHER
- (177) PAULING, L. J. chem. Physics 1, 280 (1933)
PAULING, L. J. chem. Physics 1, 362 (1933)
WHELAND, G. W.

PAULING, L. J. chem. Physics 1, 606, 679 (1933)
SHERMAN, J.

- (178) WHELAND, G.W. J.chem.Physics 23, 79 (1955)
- (179) LONGUET-HIGGINS, H.C. Proc.Roy.Soc.A. 251, 172 (1959)
SALEM, L.
- (180) OOSHIKA, Y. J.Phys.Soc.Japan 12, 1238, 1246 (1957)
14, 747, 1959 (1959)
- (181) ZECHMEISTER Experientia 10, 1 (1954)
- (182) KLYNE, W. Progr.Stereochemistry London, 52 (1954)
- (183) BROWN, H.C. J.Am.Chem.Soc. 78, 2173 (1956)
HOLMES, R.R.
- (184) STONE, A. Chem.Rev. 58, 101 (1958)
- (185) SCHLÄFER, H.L. Angew.Chemie 68, 667 (1956)
KLING, O.
SCHLÄFER, H.L. "Komplexbildung in Lösung" Springer
Verlag 1961, S.232
- (186) BRAUNE, H. Z.anorg.Chemie 152, 39 (1926)
TIEDJE, W.
- (187) MOLWYN-HUGHES Chem.-Reaktion in Solution, Oxford Rev.
1947, S.168
- (188) PESTEMER "Methoden der org.Chemie", Houben-
Weyl III, S.747 (1955)
- (189) MÜLLER, E. "Neuere Anschauungen der org.Chemie"
Springer Verlag (1956)
- (190) PLESCH, P.H. Z.f.Elektrochemie 60, 325 (1956)
- (191) DILTHEY, W. Chem.Ber. 71, 1350 (1938)

L e b e n s l a u f

Am 21. April 1922 wurde ich, Alfred Hermann Flath, als Sohn des Kammermusikers an der Bayerischen Staatsoper, Richard Flath und seiner Ehefrau Katharina, geb. Hölker, in München geboren.

Nach vierjährigem Volksschulbesuch trat ich im Jahre 1932 in das Neue Realgymnasium in München ein. Diesem gehörte ich bis zur Einberufung zum Wehrdienst im Jahre 1940 an. Als Schüler der 8. Klasse erhielt ich seinerzeit den Reifevermerk.

Nach Entlassung aus amerikanischer Kriegsgefangenschaft nahm ich an der Münchner Universität an einem Förderungskursus teil, dessen Abschlußprüfung ich im Mai 1946 bestand. Einige Semester studierte ich Jura und Staatswissenschaft. Im Jahre 1948 habe ich an der Münchner Universität mit dem Studium der Chemie begonnen. Im November 1951 legte ich - ebenfalls an der hiesigen Universität - das Diplomchemikervorexamen, im November 1955 das Diplomchemikerhauptexamen ab. Im Mai 1959 wurde ich wissenschaftlicher Mitarbeiter der Deutschen SHELL AG in Hamburg.

Seit dem 30. April 1959 bin ich mit Frau Gerta Flath, geb. Thierbach verheiratet; unser Sohn Bernd Christian wurde am 18.3.1961 geboren.

